

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

YOSHIHIRO OHBA ET AL

Serial No.

Filed:

THIOPHENE-CONTAINING COMPOUND
AND THIOPHENE-CONTAINING COMPOUND
POLYMER

February 20, 2004

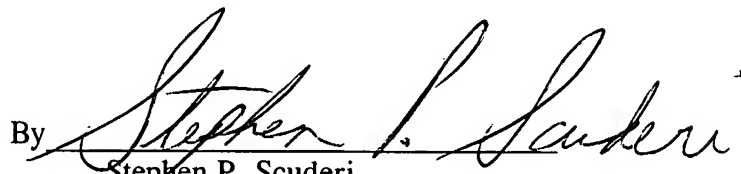
Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria VA 22313-1450

Sir:

CLAIM TO PRIORITY

Applicants hereby claim the priority of their Application Serial No. 2003-314140 dated
September 5, 2003 in Japan and appended hereto is a certified copy thereof.

By



Stephen P. Scuderi
Attorney for Applicants
Registration No. 42,136
(860) 241-2631

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 5 日
Date of Application:

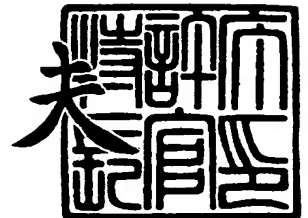
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 1 4 1 4 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 1 4 . 1 4 0]

出 願 人 富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 0 2 2 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 FE03-02141
【提出日】 平成15年 9月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 61/12
【発明者】
 【住所又は居所】 山形県米沢市林泉寺二丁目 2 番 6 4 号
 【氏名】 大場 好弘
【発明者】
 【住所又は居所】 山形県米沢市吹屋敷町 1 番 3 2 号
 【氏名】 佐藤 和昭
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 関 三枝子
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 阿形 岳
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 佐藤 克洋
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 真下 清和
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 米山 博人
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 廣瀬 英一
【特許出願人】
 【識別番号】 000005496
 【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079049
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中島 淳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100084995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加藤 和詳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100085279
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西元 勝一
 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】
【識別番号】 100099025
【弁理士】
【氏名又は名称】 福田 浩志
【電話番号】 03-3357-5171
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006839
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9503326
【包括委任状番号】 9503325
【包括委任状番号】 9503322
【包括委任状番号】 9503324

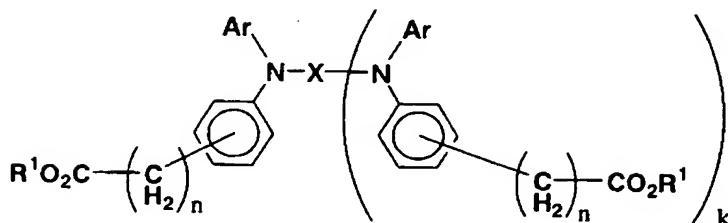
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (I) で示されるチオフエン含有化合物。

【化 1】

一般式 (I)



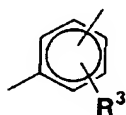
(一般式 (I) 中、Ar は 1 もしくは複数のチオフエン環、1 もしくは複数のチオフエン環を含む 1 価の芳香族基、又は 1 価の芳香族基を表し、X は 1 もしくは複数のチオフエン環、1 もしくは複数のチオフエン環を含む 1 価もしくは 2 価の芳香族基、又は 1 価もしくは 2 価の芳香族基を表し、前記全てのチオフエン環及び芳香族基は、未置換でも更に置換基を有していてもよい。R¹ は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。n は 0 ~ 5 の整数を表す。k は 0 または 1 を表す。但し、Ar、X の少なくとも一方はチオフエン環を含むものとする。)

【請求項 2】

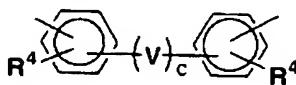
前記一般式 (I) における X が、下記構造式 (II-1) ~ (II-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことを特徴とする請求項 1 に記載のチオフエン含有化合物。

【化 2】

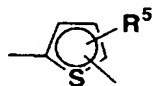
構造式 (II-1)



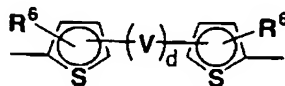
構造式 (II-2)



構造式 (II-3)



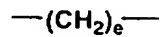
構造式 (II-4)



(構造式 (II-1) ~ (II-4) 中、R³、R⁴、R⁵、及び R⁶ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表す。c 及び d は 0 ~ 5 の整数を表す。V は下記構造式 (III-1) ~ (III-11) からなる群から選択される何れかで示される基を表す。)

【化 3】

構造式 (III-1)



構造式 (III-2)



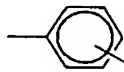
構造式 (III-3)



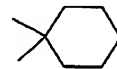
構造式 (III-4)



構造式 (III-5)



構造式 (III-6)



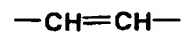
構造式 (III-7)



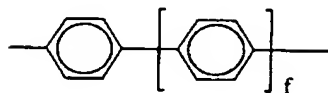
構造式 (III-8)



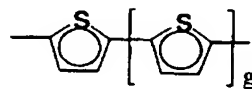
構造式 (III-9)



構造式 (III-10)



構造式 (III-11)



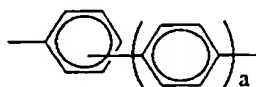
(構造式 (III-1) ~ (III-11) 中、e は 1 ~ 5 の整数を表す。f 及び g は 0 ~ 5 の整数を表す。)

【請求項 3】

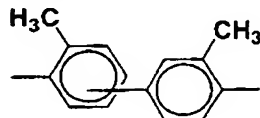
前記一般式 (I) における X が、下記構造式 (IV-1) ~ (IV-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことを特徴とする請求項 1 に記載のチオフエン含有化合物。

【化 4】

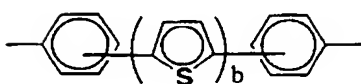
構造式 (IV-1)



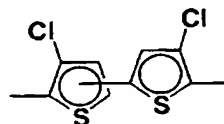
構造式 (IV-2)



構造式 (IV-3)



構造式 (IV-4)



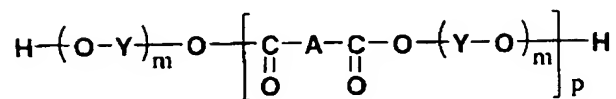
(構造式 (IV-1) ~ (IV-4) 中、a は 0 ~ 10 の整数を表す。b は 1 ~ 10 の整数を表す。)

【請求項 4】

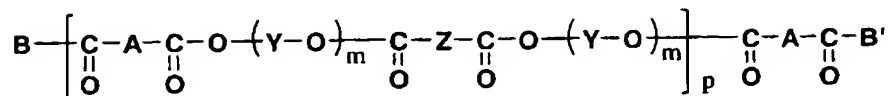
下記一般式 (V-1) 又は (V-2) で示されるチオフエン含有化合物重合体。

【化5】

一般式 (V-1)



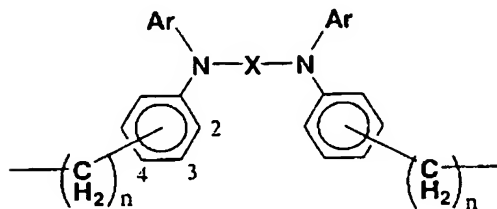
一般式 (V-2)



(一般式 (V-1) 及び (V-2) 中、Y は 2 価の炭化水素基を表す。Z は 2 価の炭化水素基を表す。B および B' はそれぞれ独立に $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ 、又は $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-\text{OR}^2$ を表し、 R^2 は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。m は 1 ~ 5 の整数を表す。p は 5 ~ 5000 の整数を表す。A は下記構造式 (VI) で示される基を表す。

【化6】

一般式 (VI)



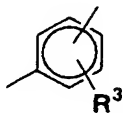
(構造式 (VI) 中、Ar は 1 もしくは複数のチオフエン環、1 もしくは複数のチオフエン環を含む 1 価の芳香族基、又は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は 1 もしくは複数のチオフエン環、1 もしくは複数のチオフエン環を含む 2 価の芳香族基、又は 2 価の芳香族基を表し、前記全てのチオフエン環及び芳香族基は、未置換でも更に置換基を有していてもよい。n は 0 ~ 5 の整数を表す。但し、Ar、X の少なくとも一方はチオフエン環を含むものとする。)

【請求項5】

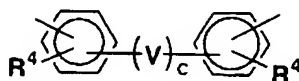
前記一般式 (VI) における X が、下記構造式 (II-1) ~ (II-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことを特徴とする請求項 4 に記載のチオフエン含有化合物重合体。

【化7】

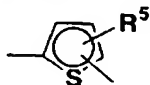
構造式 (II-1)



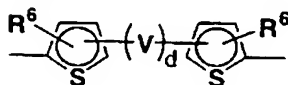
構造式 (II-2)



構造式 (II-3)



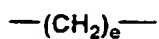
構造式 (II-4)



(構造式 (II-1) ~ (II-4) 中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表す。 c 及び d は 0 ~ 5 の整数を表す。 V は下記構造式 (III-1) ~ (III-11) からなる群から選択される何れかで示される基を表す。)

【化8】

構造式 (III-1)



構造式 (III-2)



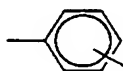
構造式 (III-3)



構造式 (III-4)



構造式 (III-5)



構造式 (III-6)



構造式 (III-7)



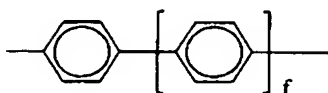
構造式 (III-8)



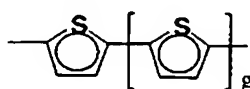
構造式 (III-9)



構造式 (III-10)



構造式 (III-11)



(構造式 (III-1) ~ (III-11) 中、 e は 1 ~ 5 の整数を表す。 f 及び g は 0 ~ 5 の整数を表す。)

【請求項6】

前記一般式 (VI) における X が、下記構造式 (IV-1) ~ (IV-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことを特徴とする請求項4に記載のチオフェン含有化

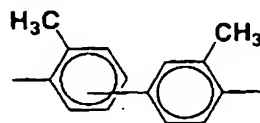
合物重合体。

【化9】

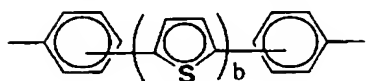
構造式 (IV-1)



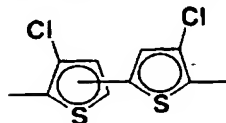
構造式 (IV-2)



構造式 (IV-3)



構造式 (IV-4)



(構造式 (IV-1) ~ (IV-4) 中、a は 0 ~ 10 の整数を表す。b は 1 ~ 10 の整数を表す。)

【書類名】明細書

【発明の名称】チオフェン含有化合物及びチオフェン含有化合物重合体

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、有機電界発光素子、有機トランジスタ等の有機電子デバイスに有用であるチオフェン含有化合物及びチオフェン含有化合物重合体に関するものである。さらに詳しくは、電荷輸送能と発光特性等に優れたチオフェン含有化合物及びチオフェン含有化合物重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電荷輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール（PVK）に代表される電荷輸送性ポリマーと、電荷輸送性の低分子化合物をポリマー中に分散した低分子分散系のものがよく知られている。このうち、低分子分散系は、材料の多様性があり、高機能のものが得られやすいことから、特に電子写真感光体で主に用いられている。

電子写真感光体に関しては、近年、有機感光体の高性能化に伴い、高速の複写機やプリンターにも使用されるようになってきたが、必ずしも現在の性能では十分ではなく、一層の長寿命化が切望されている。電子写真感光体において、現在の主流となっている低分子分散系の電荷輸送層は、電気的な特性に関しては十分に満足できる性能のものが得られつつあるが、低分子化合物をポリマー中に分散して用いるため、本質的には機械強度が劣り、磨耗に対して弱いという問題点があった。

【0003】

一方、有機電界発光素子は、低分子の電荷輸送材料を蒸着して用いるのが一般的であるが、有機電界発光素子の場合には、数 mA/cm^2 という高い電流密度で駆動されるために発生する大量のジュール熱により、低分子の電荷輸送材料の結晶化等によるモルフォロジー変化が起こりやすく、発光輝度の低下や絶縁破壊が生じるといった現象が見られ、その結果素子の寿命が低下するという欠点があった。また、電荷輸送能と発光性を兼ね備えた材料に乏しく、効率、寿命の観点から問題があった。

【0004】

これに対して、PVKに代表される電荷輸送性ポリマーは、電子写真感光体の光導電材料として、上述の欠点を大きく改善させるため、現在盛んに研究されている（例えば、非特許文献1参照。）。

具体的には、特定のジヒドロキシアリールアミンとビスクロロホルメートとの重合によるポリカーボネート（例えば、特許文献1参照。）や、特定のジヒドロキシアリールアミンとホスゲンとの重合によるポリカーボネートが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0005】

また、ビスヒドロキシアルキルアリールアミンとビスクロロホルメート或いはホスゲンとの重合によるポリカーボネート（例えば、特許文献3参照。）や、特定のジヒドロキシアリールアミン或いはビスヒドロキシアルキルアリールアミンと、ビスヒドロキシアルキルアミンとビスクロロホルメートとの重合によるポリカーボネート、或いはビスアシルハライドとの重合によるポリエステルが開示されている（例えば、特許文献4及び5参照。）。

【0006】

更に、特定のフルオレン骨格を有するアリールアミンのポリカーボネート、或いはポリエステル（例えば、特許文献6参照。）や、ポリウレタン（例えば、特許文献7参照。）が提案されている。

更にまた、特定のビススチリルビスアリールアミンを主鎖としたポリエステル（例えば、特許文献8参照。）や、ヒドラゾンや、トリアリールアミン等の電荷輸送性の置換基をペンダントとしたポリマー及び感光体が提案されている（例えば、特許文献9～14参照。）。

一方、パラフェニレンビニレン (PPV) に代表される π 共役系ポリマーを用いた有機電界発光素子 (例えば、非特許文献 2 参照。) や、ポリフォスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入したポリマーを用いた有機電界発光素子 (例えば、非特許文献 3 参照。) が提案されている。

【特許文献 1】 米国特許第 4, 806, 443 号明細書

【特許文献 2】 米国特許第 4, 806, 444 号明細書

【特許文献 3】 米国特許第 4, 801, 517 号明細書

【特許文献 4】 米国特許第 4, 937, 165 号明細書

【特許文献 5】 米国特許第 4, 959, 228 号明細書

【特許文献 6】 米国特許第 5, 034, 296 号明細書

【特許文献 7】 米国特許第 4, 983, 482 号明細書

【特許文献 8】 特公昭 59-28903 号公報

【特許文献 9】 特開昭 61-20953 号公報

【特許文献 10】 特開平 1-134456 号公報

【特許文献 11】 特開平 1-134457 号公報

【特許文献 12】 特開平 1-134462 号公報

【特許文献 13】 特開平 4-133065 号公報

【特許文献 14】 特開平 4-133066 号公報

【非特許文献 1】 第 37 回応用物理学関係連合講演会予稿集 31 p-K-12 (1990 年)

【非特許文献 2】 Nature, Vol. 357, 477 (1992)

【非特許文献 3】 第 42 回高分子討論会予稿集 20 J 21 (1993)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

これらの電荷輸送材料 (電荷輸送性ポリマー) は、用途に応じて溶解性、成膜性、モビリティ、耐熱性、酸化電位のマッチング等種々の特性が要求されるが、これらの要求を満たすために、置換基を導入して物性をコントロールすることが一般的に行われている。

また、電荷輸送性ポリマーの物性は、原料である電荷輸送性モノマーの物性と相関性があるため、電荷輸送性モノマーすなわち、低分子材料の分子設計が重要になってくる。

【0008】

例えば、先に示したトリアリールアミンポリマーの原料であるモノマーは (1) ジヒドロキシアリールアミンおよび (2) ビスヒドロキシアルキルアリールアミンの 2 種に大別できる。しかしながら、ジヒドロキシアリールアミンはアミノフェノール構造を有しているため酸化されやすく、精製が困難である。また、特にパラヒドロキシ置換構造にした場合には、一層不安定となる。さらに芳香環に直接酸素が置換された構造を有するため、その電子吸引性により電荷分布に偏りを生じやすく、モビリティが低下しやすいという問題点があった。一方、ビスヒドロキシアルキルアリールアミンは、メチレン基により酸素の電子吸引性の影響はなくなるものの、モノマーの合成が困難である。すなわち、ジアリールアミン或いはジアリールベンジジンと 3-ブロモヨードベンゼンとの反応では、臭素とヨウ素の両者に反応性があるため、生成物が混合物となりやすく、収率の低下を招く。また、臭素をリチウム化する際に用いるアルキルリチウムや、エチレンオキサイドは危険性、毒性が高く、取り扱いに注意を要するという問題点があった。

【0009】

また、先に示したパラフェニレンビニレン (PPV) に代表される π 共役系ポリマーや、ポリフォスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入したポリマーを用いた有機電界発光素子においては色調、発光強度、耐久性等に問題あった。

したがって、より大きな発光輝度を有し、繰り返し使用時での安定性に優れた有機電界発光素子等の有機電子デバイス開発のためには、合成が容易であり、高い電荷輸送能と、優れた発光特性を有する有機電子材料の開発が望まれている。

【0010】

本発明は、前記諸問題を解決することを目的とする。即ち、本発明の目的は、高い電荷輸送能を有し、溶解性及び成膜性に優れ、合成が容易であり、発光特性に優れた新規なチオフェン含有化合物及びチオフェン含有化合物重合体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、前記欠点に鑑み鋭意検討した結果、下記一般式 (I) で示されるチオフェン含有化合物、及び下記一般式 (V-1) 又は (V-2) で示されるチオフェン含有化合物重合体が、製造が容易で、電荷輸送能、発光特性および成膜性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

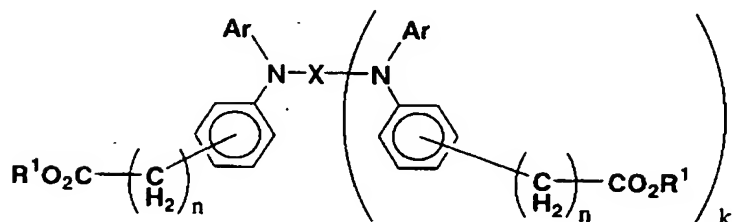
即ち、本発明は、

< 1 > 下記一般式 (I) で示されるチオフェン含有化合物である。

【0012】

【化1】

一般式 (I)



【0013】

(一般式 (I) 中、Ar は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価の芳香族基、又は 1 価の芳香族基を表し、X は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価もしくは 2 価の芳香族基、又は 1 価もしくは 2 価の芳香族基を表し、前記全てのチオフェン環及び芳香族基は、未置換でも更に置換基を有していてもよい。R¹ は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。n は 0 ~ 5 の整数を表す。k は 0 または 1 を表す。但し、Ar、X の少なくとも一方はチオフェン環を含むものとする。)

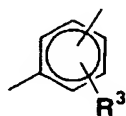
【0014】

< 2 > 前記一般式 (I) における X が、下記構造式 (II-1) ~ (II-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことを特徴とする < 1 > に記載のチオフェン含有化合物である。

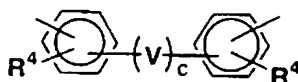
【0015】

【化2】

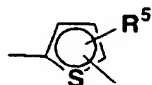
構造式 (II-1)



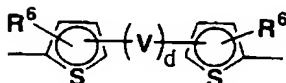
構造式 (II-2)



構造式 (II-3)



構造式 (II-4)



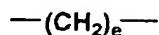
【0016】

(構造式 (II-1) ~ (II-4) 中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表す。 c 及び d は 0 ~ 5 の整数を表す。 V は下記構造式 (III-1) ~ (III-11) からなる群から選択される何れかで示される基を表す。)

【0017】

【化3】

構造式 (III-1)



構造式 (III-2)



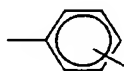
構造式 (III-3)



構造式 (III-4)



構造式 (III-5)



構造式 (III-6)



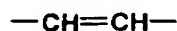
構造式 (III-7)



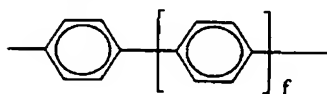
構造式 (III-8)



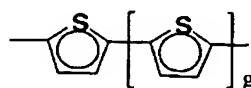
構造式 (III-9)



構造式 (III-10)



構造式 (III-11)



【0018】

(構造式 (III-1) ~ (III-11) 中、 e は 1 ~ 5 の整数を表す。 f 及び g は 0 ~ 5

の整数を表す。)

【0019】

<3> 前記一般式 (I) における X が、下記構造式 (IV-1) ~ (IV-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことを特徴とする <1> に記載のチオフェン含有化合物である。

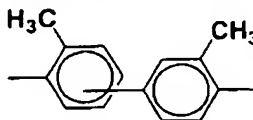
【0020】

【化4】

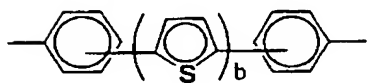
構造式 (IV-1)



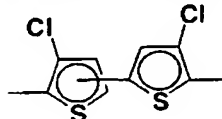
構造式 (IV-2)



構造式 (IV-3)



構造式 (IV-4)



【0021】

(構造式 (IV-1) ~ (IV-4) 中、a は 0 ~ 10 の整数を表す。b は 1 ~ 10 の整数を表す。)

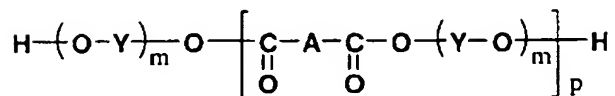
【0022】

<4> 下記一般式 (V-1) 又は (V-2) で示されるチオフェン含有化合物重合体である。

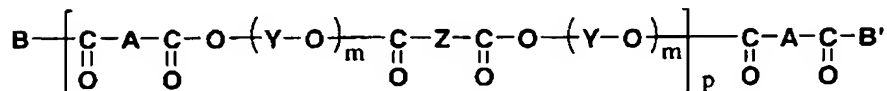
【0023】

【化5】

一般式 (V-1)



一般式 (V-2)



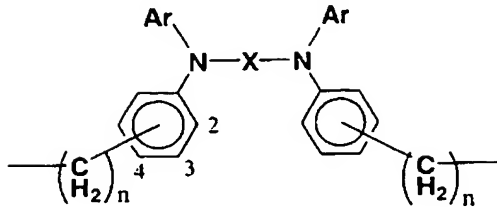
【0024】

(一般式 (V-1) 及び (V-2) 中、Y は 2 価の炭化水素基を表す。Z は 2 価の炭化水素基を表す。B および B' はそれぞれ独立に $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ 、又は $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^2$ を表し、 R^2 は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。m は 1 ~ 5 の整数を表す。p は 5 ~ 5000 の整数を表す。A は下記構造式 (VI) で示される基を表す。

【0025】

【化6】

一般式 (VI)



【0026】

(構造式 (VI) 中、Ar は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価の芳香族基、又は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 2 価の芳香族基、又は 2 価の芳香族基を表し、前記全てのチオフェン環及び芳香族基は、未置換でも更に置換基を有していてもよい。n は 0 ~ 5 の整数を表す。但し、Ar、X の少なくとも一方はチオフェン環を含むものとする。)

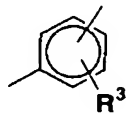
【0027】

< 5 > 前記一般式 (VI) における X が、下記構造式 (II-1) ~ (II-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことを特徴とする < 4 > に記載のチオフェン含有化合物重合体である。

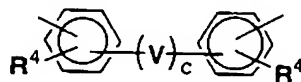
【0028】

【化7】

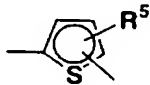
構造式 (II-1)



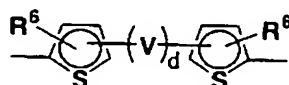
構造式 (II-2)



構造式 (II-3)



構造式 (II-4)



【0029】

(構造式 (II-1) ~ (II-4) 中、R³、R⁴、R⁵、及び R⁶ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表す。c 及び d は 0 ~ 5 の整数を表す。V は下記構造式 (III-1) ~ (III-11) からなる群から選択される何れかで示される基を表す。)

【0030】

【化 8】

構造式 (III-1)



構造式 (III-2)



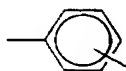
構造式 (III-3)



構造式 (III-4)



構造式 (III-5)



構造式 (III-6)



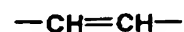
構造式 (III-7)



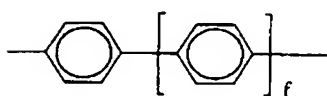
構造式 (III-8)



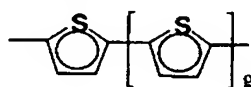
構造式 (III-9)



構造式 (III-10)



構造式 (III-11)



【0031】

(構造式 (III-1) ~ (III-11) 中、e は 1 ~ 5 の整数を表す。f 及び g は 0 ~ 5 の整数を表す。)

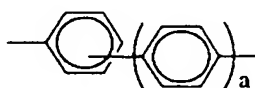
【0032】

< 6 > 前記一般式 (VI) における X が、下記構造式 (IV-1) ~ (IV-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことを特徴とする < 4 > に記載のチオフエン含有化合物重合体である。

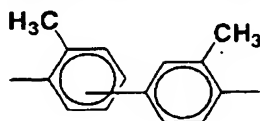
【0033】

【化 9】

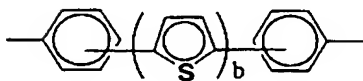
構造式 (IV-1)



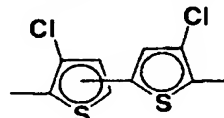
構造式 (IV-2)



構造式 (IV-3)



構造式 (IV-4)



【0034】

(構造式 (IV-1) ~ (IV-4) 中、a は 0 ~ 10 の整数を表す。b は 1 ~ 10 の整数を表す。)

【発明の効果】

【0035】

本発明は、高い電荷輸送能を有し、溶解性及び成膜性に優れ、合成が容易であり、発光特性に優れる新規なチオフェン含有化合物及びチオフェン含有化合物重合体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

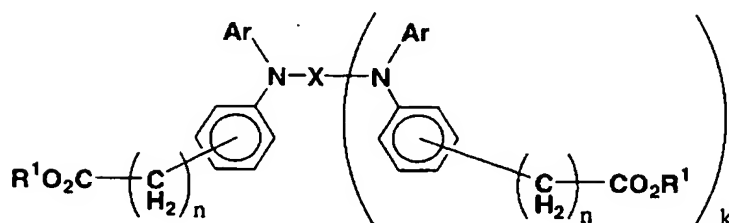
先ず、本発明のチオフェン含有化合物を説明する。

本発明のチオフェン含有化合物は、下記一般式 (I) で示されるチオフェン含有化合物である。

【0037】

【化10】

一般式 (I)



【0038】

前記一般式 (I) 中、Ar は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価の芳香族基、又は 1 価の芳香族基を表し、X は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価もしくは 2 価の芳香族基、又は 1 価もしくは 2 価の芳香族基を表し、前記全てのチオフェン環及び芳香族基は、未置換でも更に置換基を有していてもよい。R¹ は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。n は 0 ~ 5 の整数を表す。k は 0 または 1 を表す。但し、Ar、X の少なくとも一方はチオフェン環を含むものとする。尚、前記 k が 1 の場合、Ar、R¹ 及び n は 2 個存在することとなるが、この場合、2 個存在する Ar 及び R¹ はそれぞれ独立に異なる基を表してもよく、2 個存在する n は異なる数字を表してもよい。

本発明のチオフェン含有化合物は、1 もしくは複数のチオフェン環を含むことにより、発光特性がより増し、モビリティがより高くなる。

【0039】

前記一般式 (I) における Ar は、1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価の芳香族基、又は 1 価の芳香族基を表し、前記全てのチオフェン環及び芳香族基は、未置換でも更に置換基を有していてもよい。

前記 Ar における 1 もしくは複数のチオフェン環としては、例えばチエニル基、ビチエニル基、テルチエニル基が挙げられる。前記 Ar における 1 価の芳香族基としては、芳香環数 1 ~ 10 の 1 価の芳香族基が好ましい。又、前記 Ar におけるチオフェン環を含む 1 価の芳香族基としては、チオフェン環により置換されたフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオレニル基、スチリル基等の縮合、多核環からなる 1 価の芳香族基が挙げられる。

【0040】

前記 Ar における 1 価の芳香族基を更に置換する置換基としては、水素原子、アルキル

基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

前記1価の芳香族基を更に置換するアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

前記1価の芳香族基を更に置換するアルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

前記1価の芳香族基を更に置換するアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、トルイル基等が挙げられる。

前記1価の芳香族基を更に置換するアラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等があげられる。

前記1価の芳香族基を更に置換する置換アミノ基における置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。

前記1価の芳香族基を更に置換するハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

【0041】

また、前記チオフェン環を更に置換する置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0042】

前記一般式(I)における R^1 は、水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。

前記 R^1 で表されるアルキル基としては、炭素数1～4のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

前記 R^1 で表される置換もしくは未置換のアリール基としては、炭素数6～20のものが好ましく、例えばフェニル基、トルイル基等が挙げられる。

前記 R^1 で表される置換もしくは未置換のアラルキル基としては、炭素数7～20のものが好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0043】

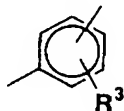
前記一般式(I)におけるXは、1もしくは複数のチオフェン環、1もしくは複数のチオフェン環を含む1価もしくは2価の芳香族基、又は1価もしくは2価の芳香族基を表す。尚、前記Xで示される芳香族基は、前記kが0のときは1価に、kが1のときは2価となる。

前記Xとしては、下記構造式(II-1)～(II-4)からなる群から選択される何れかで示される基であることが好ましい。

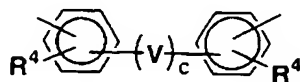
【0044】

【化11】

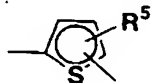
構造式 (II-1)



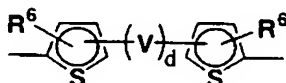
構造式 (II-2)



構造式 (II-3)



構造式 (II-4)



【0045】

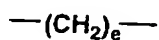
前記構造式(II-1)～(II-4)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独

立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表す。c 及び d は 0～5 の整数を表す。V は下記構造式 (III-1) ～ (III-11) からなる群から選択される何れかで示される基を表す。尚、下記構造式 (III-1) ～ (III-11) において、e は 1～5 の整数、f および g は 0～5 の整数を表す。

【0046】

【化12】

構造式 (III-1)



構造式 (III-2)



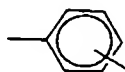
構造式 (III-3)



構造式 (III-4)



構造式 (III-5)



構造式 (III-6)



構造式 (III-7)



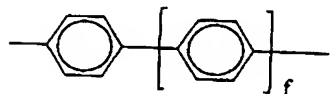
構造式 (III-8)



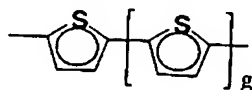
構造式 (III-9)



構造式 (III-10)



構造式 (III-11)



【0047】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 で表されるアルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 で表されるアルコキシ基としては、炭素数 1～4 のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 で表される置換もしくは未置換のアリール基としては、炭素数 7～20 のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基等が挙げられる。

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 で表される置換もしくは未置換のアラルキル基としては、炭素数 7～20 のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

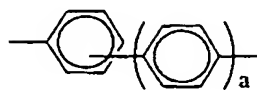
【0048】

前記 X としては、下記構造式 (IV-1) ～ (IV-4) からなる群から選択される何れかで示される基を表すことがより好ましい。尚、下記構造式 (IV-1) ～ (IV-4) において、a は 0～10 の整数を表し、b は 1～10 の整数を表す。

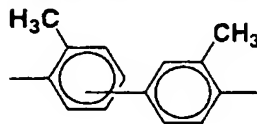
【0049】

【化 13】

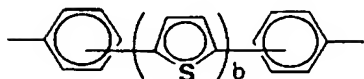
構造式 (IV-1)



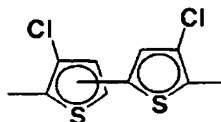
構造式 (IV-2)



構造式 (IV-3)



構造式 (IV-4)

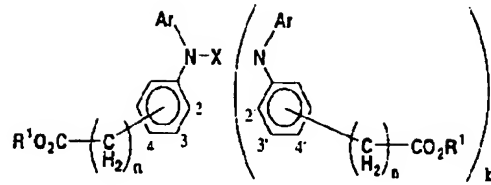


【0050】

以下、下記一般式 (I) で示される本発明のチオフェン含有化合物の具体例 (例示化合物: 1 ~ 57) を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。尚、下記表 1 ~ 4 中の結合位置は $R^1O_2C-(CH_2)_n-$ が結合する位置を示す (表の先頭に記載してある一般式のベンゼン環に付している 2 ~ 4、或いは 2' ~ 4' の番号を付している位置に $R^1O_2C-(CH_2)_n-$ が結合していることを示す。)。また、表中の k が 1 の場合、2 個存在する A_r 及び R^1 及び n は、2 個とも表中に記載の基を示すものとする。

【0051】

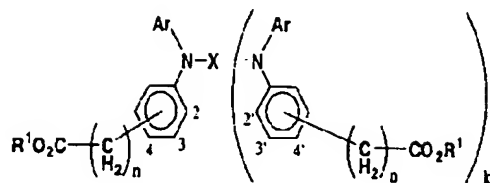
【表 1】



化合物No.	X	Ar	結合位置	k	n	R¹
1			3	0	2	-CH₃
2			4	0	2	-CH₃
3			4	0	2	-CH₃
4			4	0	2	-CH₃
5			4	0	2	-CH₃
6			4	0	2	-CH₃
7			4,4'	1	2	-CH₃
8			4,4'	1	2	-CH₃
9			3,3'	1	2	-CH₃
10			4,4'	1	2	-CH₃
11			4,4'	1	2	-CH₃
12			4,4'	1	2	-CH₃
13			4,4'	1	2	-CH₃
14			3,3'	1	2	-CH₃
15			4,4'	1	2	-CH₃
16			4,4'	1	2	-CH₃
17			4,4'	1	3	-CH₃

【0052】

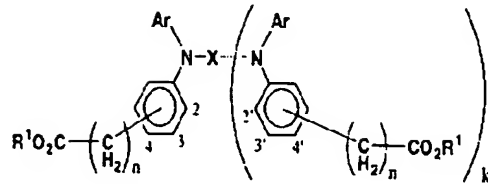
【表 2】



化合物No.	X	Ar	結合位置	k	n	R¹
18			4,4'	1	2	-CH₃
19			4,4'	1	2	-CH₃
20			4,4'	1	2	-CH₃
21			4,4'	1	1	-CH₃
22			3,3'	1	3	-CH₃
23			4,4'	1	2	-CH₃
24			3,3'	1	2	-CH₃
25			4,4'	1	2	-CH₃
26			4,4'	1	3	-CH₃
27			4,4'	1	2	-CH₃
28			3,3'	1	3	-CH₃
29			3,3'	1	2	-CH₃
30			4,4'	1	2	-CH₃
31			4,4'	1	2	-CH₃
32			4,4'	1	2	-CH₃

【0053】

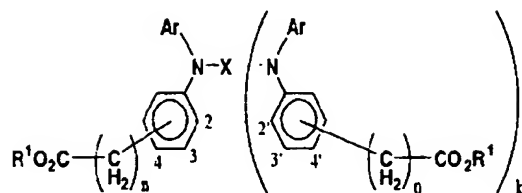
【表 3】



化合物No.	X	Ar	結合位置	k	n	R'
33			4,4'	1	2	-CH ₃
34			4,4'	1	2	-CH ₃
35			4,4'	1	2	-CH ₃
36			4,4'	1	2	-CH ₃
37			4,4'	1	2	-CH ₂ CH ₃
38			4,4'	1	3	-CH ₃
39			4,4'	1	3	-CH ₃
40			3,3'	1	2	-CH ₃
41			3,3'	1	2	-CH ₃
42			4,4'	1	2	-CH ₂ CH ₃
43			4,4'	1	2	-CH ₃
44			4,4'	1	2	-CH ₃
45			4,4'	1	2	-CH ₃
46			4,4'	1	2	-CH ₃
47			4,4'	1	2	-CH ₃
48			4,4'	1	2	-CH ₃

【0054】

【表 4】



化合物No.	X	Ar	結合位置	k	n	R¹
49			4,4'	1	2	-CH₃
50			4,4'	1	2	-CH₃
51			4,4'	1	2	-CH₃
52			4,4'	1	2	-CH₃
53			4,4'	1	2	-CH₂CH₃
54			4,4'	1	2	-CH(CH₃)₂
55			4,4'	1	2	-CH₃
56			4,4'	1	2	-CH₃
57			4,4'	1	2	-CH₂CH₃

【0055】

本発明のチオフエン含有化合物の合成について説明する。

本発明のチオフエン含有化合物の合成する方法としては、下記（１）（２）に示す方法が挙げられる。

（１）アリールアミンと、ハロゲン化カルボアルコキシアルキルベンゼン又はハロゲン化カルボアルコキシベンゼンとを反応させてジアリールアミンを合成し、次いで得られたジアリールアミンとビスハロゲン化ベンジジン等とを反応させる。

（２）アリールアミン又はジアリールベンジジン等と、ハロゲン化カルボアルコキシアルキルベンゼン又はハロゲン化カルボアルコキシベンゼンとを反応させる。

【0056】

アルキレンカルボン酸エステル基を有する電荷輸送材料の合成については、特開平 5 - 80550号公報にクロロメチル基を導入した後、Mgでグリニャール試薬を形成し、二酸化炭素でカルボン酸に変換後、エステル化する方法が記載されている。

しかしながら、この方法では、クロロメチル基の反応性が高いため、原料の初期の段階から導入することができない。したがって、トリアリールアミン、或いはテトラアリールベンジジン等の骨格を形成後、例えば、原料の初期の段階で導入しておいたメチル基をクロロメチル化するか、或いは、原料段階では無置換のものを使用し、テトラアリールベンジジン骨格を形成後、芳香環への置換反応によりホルミル基などの官能基を導入した後還元してアルコールとし、さらに塩化チオニル等のハロゲン化試薬を用いて、クロロメチル基に導くか、或いはパラホルムアルデヒドと塩酸などにより直接クロロメチル化する必要がある。

【0057】

ところが、トリアリールアミン、或いは、テトラアリールベンジジン等の骨格を有する電荷輸送材は非常に反応性が高いため、導入しておいたメチル基をクロロメチル化する方法では、芳香環へのハロゲンの置換反応が起こりやすいため、メチル基のみを選択的にクロロ化することは実質的に不可能である。また、原料段階では無置換のものを使用し、ホルミル基などの官能基を導入した後クロロメチル基へと導く方法や、直接クロロメチル化する方法では、クロロメチル基は窒素原子に対し、パラ位にしか導入できず、したがってアルキレンカルボン酸エステル基も窒素原子に対し、パラ位にしか導入できない。また、ホルミル基を導入した後、クロロメチル基に導く方法は、反応ステップが長い。

【0058】

これに対して、アリールアミン或いはジアリールベンジジン等とハロゲン化カルボアルコキシアルキルベンゼンとを反応させ、モノマーを得る方法は、置換基の位置を変更し、イオン化ポテンシャル等をコントロールすることが容易であるという点に優れ、化合物のイオン化ポテンシャルのコントロールを可能にするものである。上述のジアミン化合物は、種々の置換基を任意の位置に容易に導入でき、化学的に安定であるため、取り扱いが容易なものであり、前述の問題点は改善される。

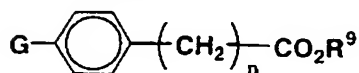
【0059】

本発明のチオフエン含有化合物の合成方法の1例を具体的に説明する。本例のチオフエン含有化合物の合成方法では、先ず下記一般式 (XIII) で表されるジアリールアミンを合成する。該ジアリールアミンを合成する方法としては、下記一般式 (IX) で示される化合物と下記一般式 (X) で示される化合物とを銅触媒でカップリング反応を行う方法、及び下記一般式 (XI) で示される化合物と下記一般式 (XII) で示される化合物とを銅触媒でカップリング反応を行う方法が挙げられる。

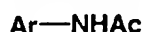
【0060】

【化14】

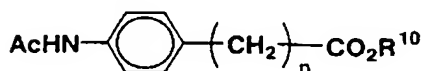
一般式 (IX)



一般式 (X)



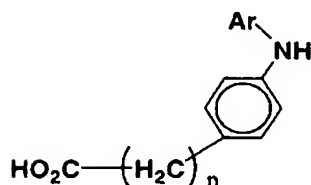
一般式 (XI)



一般式 (XII)



一般式 (XIII)



【0061】

一般式 (IX) 中、 R^9 は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置

換もしくは未置換のアラルキル基を表し、Gは臭素原子またはヨウ素原子を表し、nは0～5の整数を表す。

一般式(X)におけるArは前記一般式(I)におけるArと同様であり、Acはアセチル基を表す。

一般式(XI)中、R¹⁰は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、nは0～5の整数を表し、Acはアセチル基を表す。

一般式(XII)におけるArは前記一般式(I)におけるArと同様であり、Gは前記一般式(IX)におけるGと同様である。

一般式(XIII)におけるArは前記一般式(I)におけるArと同様であり、nは0～5の整数を表す。

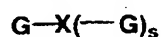
【0062】

得られた前記一般式(XIII)で表されるジアリールアミンは、下記一般式(XIV)で示される化合物と銅触媒でカップリング反応させることにより、本発明のチオフエン含有化合物を合成することができる。尚、下記一般式(XIV)において、Xは前記一般式(I)におけるXと同様であり、Gは前記一般式(IX)におけるGと同様であり、sは0又は1を表す。

【0063】

【化15】

一般式(XIV)



【0064】

先ず、前記一般式(XIII)で表されるジアリールアミンを合成するためのカップリング反応から説明する。該カップリング反応では、前記一般式(X)又は(XI)で示される化合物1当量に対して、前記一般式(IX)もしくは一般式(XII)で示される化合物を0.5～1.5当量用いることが好ましく、0.7～1.2当量用いることがより好ましい。

また、前記一般式(XIII)で表されるジアリールアミンを合成するためのカップリング反応に用いられる銅触媒としては、銅粉、酸化第一銅、よう化銅、硫酸銅等が使用でき、前記一般式(X)もしくは(XI)で示される化合物1質量部に対して、0.001～3質量部用いることが好ましく、0.01～2質量部用いることがより好ましい。

【0065】

上述の前記一般式(XIII)で表されるジアリールアミンを合成するためのカップリング反応には溶剤は必ずしも使用する必要はないが、使用する際の好ましい溶剤としてはn-トリデカン、テトラリン、p-シメン、テルピノレン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤や、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン等の高沸点のハロゲン系溶剤等を用いることができ、前記一般式(X)もしくは(XI)で示される化合物1質量部に対して、0.1～3質量部用いることが好ましく、0.2～2質量部用いることがより好ましい。又、このカップリング反応は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、100～300℃、好ましくは150～270℃、さらに好ましくは180～250℃の温度範囲で十分に効率よく攪拌しながら行い、さらに反応中に生成する水を除去しながら反応させることが好ましい。

【0066】

反応終了後には、必要に応じて冷却した後、メタノール、エタノール、n-オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の溶剤、及び塩基を用いて、加水分解を行うことが好ましい。

前記塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が使用でき、一般式(X)もしくは(XI)で示される化合物1当量に対して、0.5

～3 当量用いることが好ましく、0.7～2 当量用いることがより好ましい。

また、加水分解における溶剤の使用量は、一般式 (X) もしくは (XI) で示される化合物 1 質量部に対して、0.5～10 質量部、好ましくは 1～5 質量部用いられ、塩基は一般式 (X) もしくは (XI) で示される化合物 1 質量部に対して、0.2～5 質量部、好ましくは 0.3～3 質量部用いられる。

【0067】

前記加水分解反応は、前記カップリング反応を行った後、その反応溶液中に直接溶剤および塩基を加え、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下に 50℃から溶剤の沸点の温度範囲において、十分に効率よく攪拌しながら行う。また、この場合、溶剤としては、カップリング反応でカルボン酸塩が生成して、固化するため、反応温度を上げることができる沸点 150℃以上の高沸点のものをを用いること、および後処理において、水に注入した後、さらに塩酸等で中和することにより一般式 (XIII) で示されるジアリールアミンを遊離させるために、水溶性のエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等を用いることが特に好ましい。加水分解反応の終了後、反応生成物を水に注入し、さらに塩酸等で中和することにより一般式 (XIII) で示されるジアリールアミンを遊離させ、次いで、十分に洗浄し、必要に応じて、適当な溶剤に溶解させた後、シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等でカラム精製するか、または溶液中にこれら吸着剤を添加して不要分を吸着させる等の処理を行い、さらにアセトン、エタノール、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤から、再結晶し、精製する、又はメチルエステル或いはエチルエステル等にエステル化した後、同様の操作を行ってもよい。

【0068】

次いで、得られた一般式 (XIII) で示されるジアリールアミンと一般式 (XIV) で示される化合物とを銅触媒によるカップリング反応を行った後、メチルエステル、或いはエチルエステル等にエステル化するか、または一般式 (XIII) で示されるジアリールアミンをメチルエステル、或いはエチルエステル等にエステル化した後、一般式 (XIV) で示される化合物とを銅触媒によるカップリング反応を行うことにより、一般式 (I) で示されるチオフェン含有化合物を得ることができる。

【0069】

前記一般式 (XIII) で示されるジアリールアミンと一般式 (XIV) で示される化合物とのカップリング反応において、一般式 (XIV) で示される化合物として、ハロゲン 2 置換体を用いる場合には、一般式 (XIII) で示されるジアリールアミン 1 当量に対して、一般式 (XIV) で示される化合物を 1.5～5 当量用いることが好ましく、1.7～4 当量用いることがより好ましい。この場合の銅触媒としては、銅粉、酸化第一銅、よう化銅、硫酸銅等が使用でき、一般式 (XIII) で示されるジアリールアミン 1 質量部に対して、0.001～3 質量部用いることが好ましく、0.01～2 質量部用いることがより好ましい。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が使用でき、一般式 (XIII) で示されるジアリールアミン 1 当量に対し、1～6 当量用いることが好ましく、1.4～4 当量用いることがより好ましい。溶剤は必要に応じて使用するが、好ましいものとしては、n-トリデカン、テトラリン、p-シメン、テルピノレン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤や o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン等の高沸点のハロゲン系溶剤が挙げられ、一般式 (XIII) で示されるジアリールアミン 1 質量部に対し、0.1～3 質量部用いることが好ましく、0.2～2 質量部用いることがより好ましい。

【0070】

また、この反応は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下 100～300℃、好ましくは 150～270℃、さらに好ましくは、180～250℃で十分に効率よく攪拌しながら行い、さらに反応中に生成する水を除去しながら反応させることが好ましい。反応の終了後は、反応生成物をトルエン、アイソパー、n-トリデカン等の溶剤に溶解させ、必要に応じて、水洗またはろ過により、不要物を除去し、さらに、シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等で、カラム精製するか、または溶液中にこれらの吸着剤を添加し、不要

分を吸着させる等の処理を行い、さらに、エタノール、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤から、再結晶させて精製する。

【0071】

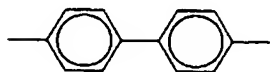
更に、カップリング反応に用いる、一般式 (XIV) で示される化合物として、ハロゲン 1 置換体を用いる場合には、一般式 (XIV) で示される化合物と、銅触媒、塩基と、さらに必要に応じて溶剤が用いられる。銅触媒としては、銅粉、酸化第一銅、よう化銅、硫酸銅等が使用でき、一般式 (XIII) で示される化合物 1 質量部に対して、0.001～3 質量部用いることが好ましく、0.01～2 質量部用いることがより好ましい。また、塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が使用でき、一般式 (XIII) で示されるジアリールアミン 1 質量部に対して、0.5～3 当量、好ましくは 0.7～2 当量で用いられる。溶剤としては、n-トリデカン、テトラリン、p-シメン、テルピノレン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤や、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン等の高沸点のハロゲン系溶剤が挙げられ、一般式 (XIII) で示されるジアリールアミン 1 質量部に対し、0.1～3 質量部用いることが好ましく、0.2～2 質量部用いることがより好ましい。カップリング反応後の処理、および精製は一般式 (XIV) で示される化合物がハロゲン 2 置換体の場合と同様にして行われる。

また、ハロゲン 2 置換体を用いる場合、X としては、下記構造式 (VIII-1)～(VIII-4) からなる群から選択される何れかで示される基であることが、安定性、モビリティの点で好ましい。尚、下記構造式 (VIII-1)～(VIII-4) 中、b は 1～5 の整数を表す。

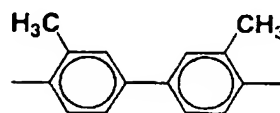
【0072】

【化 16】

構造式 (VIII-1)



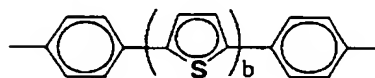
構造式 (VIII-2)



構造式 (VIII-3)



構造式 (VIII-4)

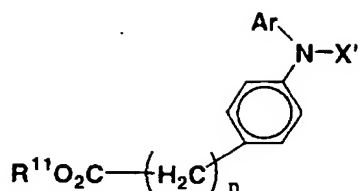


【0073】

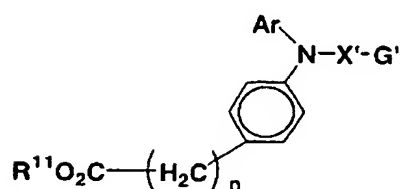
また、本発明のチオフェン含有化合物は、前述と同様にして銅触媒を用いたカップリング反応により、下記一般式 (XV) で示される化合物 (トリアリールアミン) を合成した後に、N-ブロモこはく酸イミド (NBS)、N-クロロこはく酸イミド (NCS) 等を用いたハロゲン化により、下記一般式 (XVI) で示される化合物とし、ついでニッケル触媒を用いたホモカップリング反応により合成することもできる。

【化17】

一般式 (XV)



一般式 (XVI)



【0074】

一般式 (XV) 及び (XVI) において、Ar は前記一般式 (I) における Ar と同様であり、X' は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基または置換もしくは未置換の 1 もしくは複数のチオフェン環を含む 2 価の芳香族基を表し、R'' は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、G' は臭素原子または塩素原子を表し、n は 0～5 の整数を表す。

【0075】

前記ホモカップリング反応は、溶剤中、前記一般式 (XVI) で示される化合物に、ニッケル錯体、トリフェニルホスフィン、亜鉛を組み合わせて行う。さらに、導入するハロゲン原子が塩素原子の場合には、銅触媒を用いたカップリング反応によりトリアリールアミン骨格を形成する前に、あらかじめ、ハロゲン化によりハロゲン原子 (塩素原子) を導入しておくこともできる。

【0076】

本反応において、用いられるニッケル錯体は、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられ、前記一般式 (XVI) で示される化合物 1 当量に対して、0.001～3 当量用いることが好ましく、0.1～2 当量で用いることがより好ましい。

また、亜鉛等の還元剤を共存させて反応を行うことが好ましく、前記一般式 (XVI) で示される化合物 1 当量に対して、0.001～3 当量用いることが好ましく、0.1～2 当量用いることがより好ましい。

更に、トリフェニルホスフィン は前記一般式 (XVI) で示される化合物 1 当量に対して、0.5～3 当量用いることが好ましく、0.7～2 当量用いることがより好ましい。反応に用いられる溶剤はジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA)、テトラヒドロフラン (THF)、ジメトキシエタン (DME)、N-メチルピロリドン (NMP) 等を用いることができ、前記一般式 (XVI) で示される化合物 1 当量に対して、0.1～10 当量用いることが好ましく、2～5 当量用いることがより好ましい。

【0077】

また、この反応は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、0～100℃、好ましくは室温～50℃の温度範囲で十分に効率よく攪拌しながら行う。反応の終了後は、反応溶液を水中に投入後、よく攪拌し、反応生成物が結晶の場合は、吸引ろ過でろ取することによ

り粗生成物を得ることができる。反応生成物が油状物であれば、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤で抽出し、粗生成物を得ることができる。このようにして得られた粗生成物をシリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等でカラム精製するか、または溶液中にこれらの吸着剤を添加し、不要分を吸着させる等の処理を行い、さらに、反応生成物が結晶の場合にはヘキサン、メタノール、アセトン、エタノール、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤から、再結晶させて精製する。

【0078】

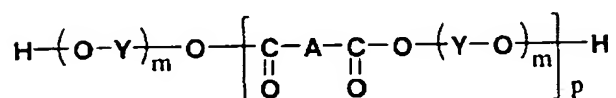
本発明のチオフエン含有化合物重合体を説明する。

本発明のチオフエン含有化合物重合体は、下記一般式 (V-1) 又は (V-2) で示される。

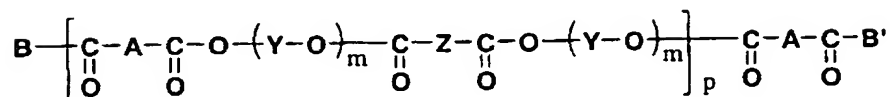
【0079】

【化18】

一般式 (V-1)



一般式 (V-2)



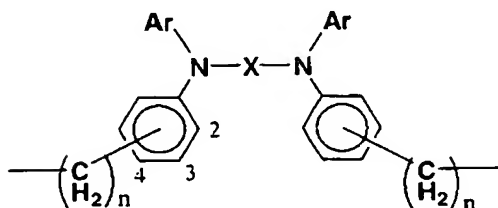
【0080】

前記一般式 (V-1) 及び (V-2) 中、Yは2価の炭化水素基を表す。Zは2価の炭化水素基を表す。BおよびB'はそれぞれ独立に $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{H}$ 、又は $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_m-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-\text{OR}^2$ を表し、 R^2 は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。mは1～5の整数を表す。pは5～5000の整数を表す。Aは下記構造式 (VI) で示される基を表す。

【0081】

【化19】

一般式 (VI)



【0082】

前記構造式 (VI) におけるAr、X、及びnは、前記一般式 (I) におけるAr、X、及びnと同義であり、Ar及びXの好ましい具体例は、前記一般式 (I) におけるAr及びXの好ましい具体例と同様である。尚、前記構造式 (VI) 中、2個存在するAr及びnは、異なる基を表してもよい。

また、前記一般式 (V-1) 及び (V-2) における Y および Z は、下記構造式 (VII-1) ~ (VII-7) からなる群から選択される何れかの基であることが好ましい。

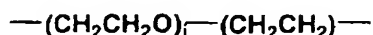
【0083】

【化20】

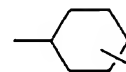
構造式 (VII-1)



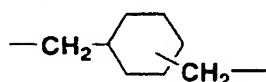
構造式 (VII-2)



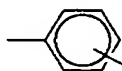
構造式 (VII-3)



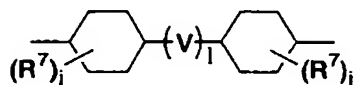
構造式 (VII-4)



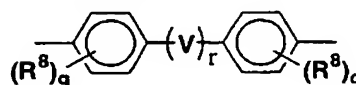
構造式 (VII-5)



構造式 (VII-6)



構造式 (VII-7)



【0084】

構造式 (VII-1) ~ (VII-7) 中、 R^7 および R^8 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基、またはハロゲン原子を表し、 h 及び i はそれぞれ 1 ~ 10 の整数を表し、 j 及び q は、それぞれ 0、1 又は 2 を表し、 1 及び r はそれぞれ 0 又は 1 を表し、 V は前記構造式 (III-1) ~ (III-11) で表される基を表す。

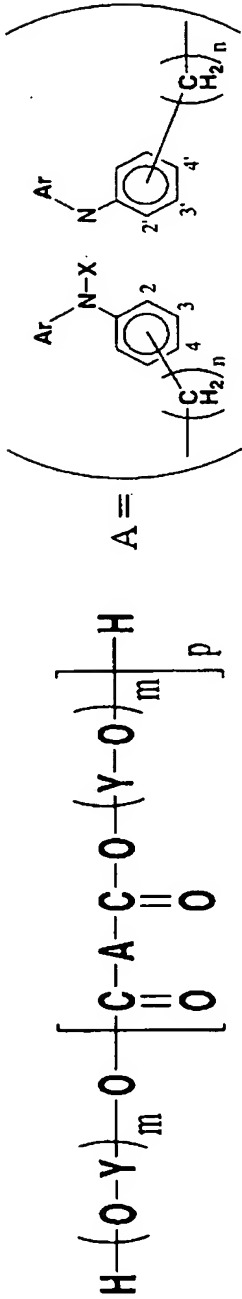
【0085】






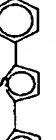

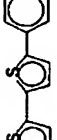

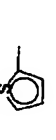



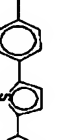


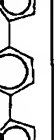


本発明のチオフェン含有化合物重合体の重合度（前記一般式 (V-1) 及び (V-2) における p ）は 5 ~ 5000 であるが、成膜性、素子の安定性等の理由から、好ましくは、10 ~ 1000 の範囲である。また、重量平均分子量 M_w は、10000 ~ 30000 の範囲にあるのが好ましい。

以下、一般式 (V-1) 又は (V-2) で示される本発明のチオフェン含有化合物重合体の具体例（例示化合物：101 ~ 171）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、前記チオフェン含有化合物重合体のうち、 X が下記構造式 (VIII-1) ~ (VIII-4) で示される基であるもの（ビフェニル構造、ターフェニル構造を有するポリマー）はモビリティおよび量子効率が高く、実用性の高いものであることから特に好ましい。尚、下記表 5 ~ 13 中の結合位置は $-(CH_2)_n-$ が結合する位置（表の先頭に記載してある一般式のベンゼン環に付している 2 ~ 4、或いは 2' ~ 4' の番号を付している位置に $-(CH_2)_n-$ が結合していることを示す。）を示す。また、複数存在する Y 、 m 、 p 、 Ar 及び n は、全て表中に記載の基を示すものとする。更に、 B 及び B' の欄に記載の Y 、 m 及び Z は、それぞれ表中の Y 、 m 及び Z の欄に記載の基を示すものとする。

【0086】

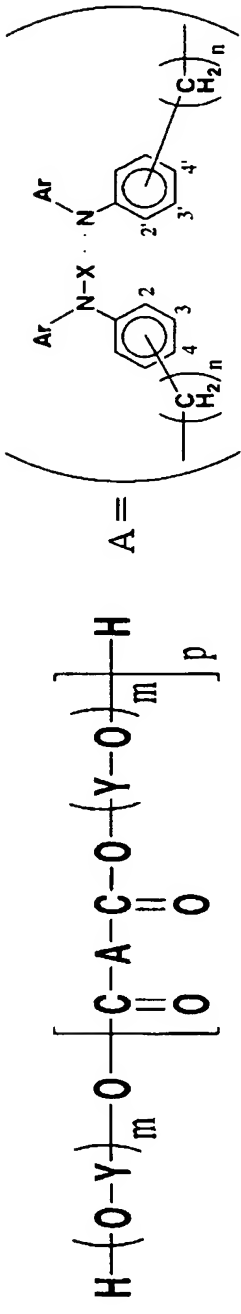
【表 5】



ポリマー-No.	A			Y	m	p
	X	Ar	結合位置			
101			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	101
102			3,3'	-CH ₂ CH ₂ -	1	98
103			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	88
104			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	85
105			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	135
108			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	56
109			3,3'		1	65
111			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	103
112			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	84

【0087】

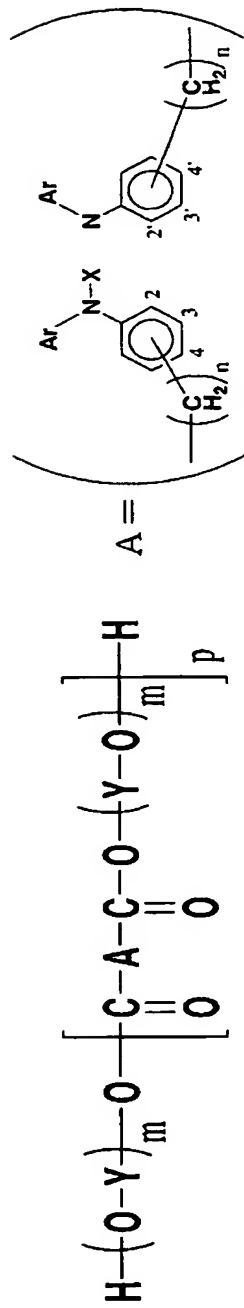
【表 6】



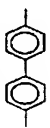

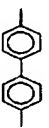
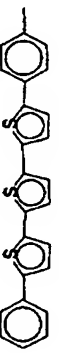
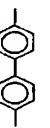

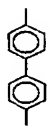
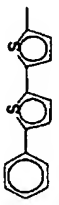
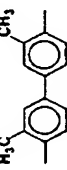

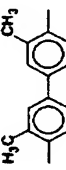

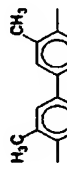



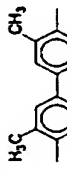
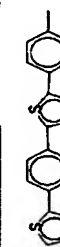
【0088】

ポリマ-No.	A			Y	m	p
	X	Ar	結合位置 n			
113			4,4' 2	-CH2CH2-	1	77
114			4,4' 2	-CH2CH2-	1	108
115			4,4' 2	-CH2CH2-	1	99
116			4,4' 2	-CH2CH2-	1	34
117			4,4' 2	-CH2CH2-	1	46
119			4,4' 2	-CH2CH2-	1	97
120			4,4' 2		1	163
121			4,4' 3	-CH2CH2-	1	101
123			4,4' 3		1	98

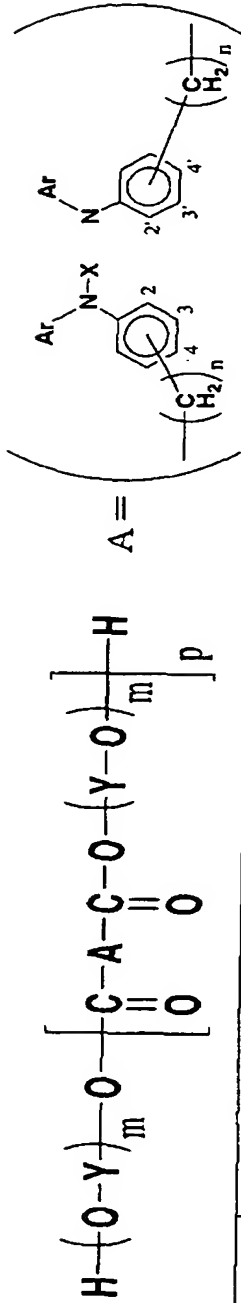
【表 7】



【0089】

ポリマ-№.	A			Y	m	p
	X	Ar	結合位置			
124			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	106
125			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	163
126			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	125
127			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	100
128			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	95
131			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	56
132			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	70
133			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	199
135			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	38

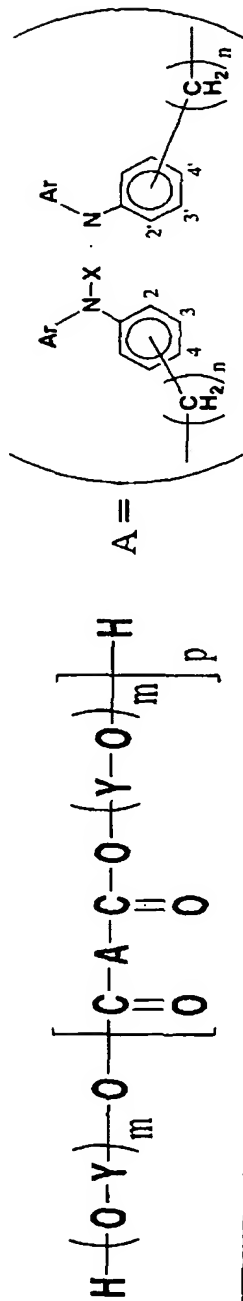
【表 8】



【0090】

ポリマ-No.	A			Y	m	p
	X	Ar	結合位置			
136			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	40
138			3,3'		1	123
139			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	106
140			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	28
141			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	104
142			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	95
144			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	100
145			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	57
146			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	108

【表 9】

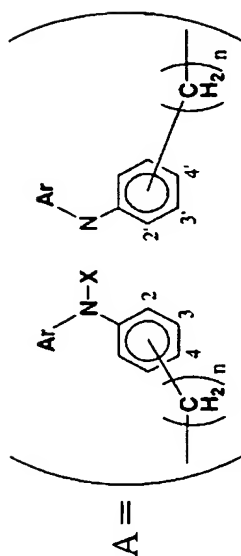
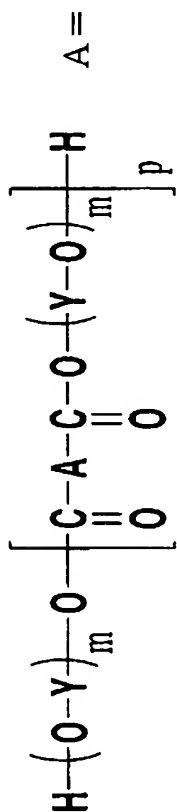


【0091】

ポリマー-No.	A			Y	m	p
	X	Ar	結合位置 n			
147			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	67
148			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	140
149			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	123
150			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	123
151			3,3'	-CH ₂ CH ₂ -	1	105
152			3,3'	-CH ₂ CH ₂ -	1	84
153			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	95
154			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	30
156			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1	61

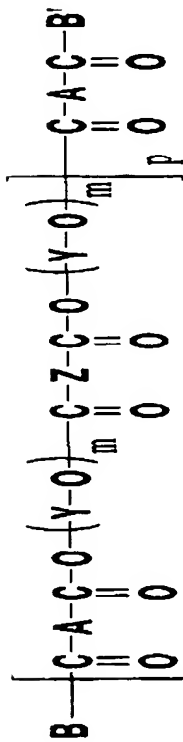
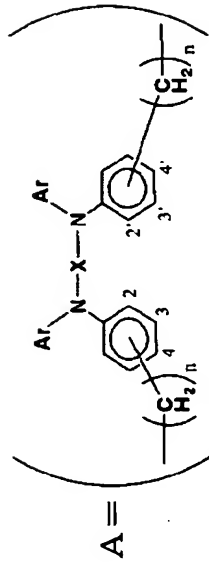
【表 10】

ポリマーNo.	A			Y	m	P
	X	Ar	結合位置			
158			4,4'	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	112
159			4,4'	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	105
161			4,4'		1	156
163			4,4'	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	136
164			4,4'	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	143
165			4,4'		1	89
166			4,4'	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	54
168			4,4'		1	120



【0092】

【表 12】

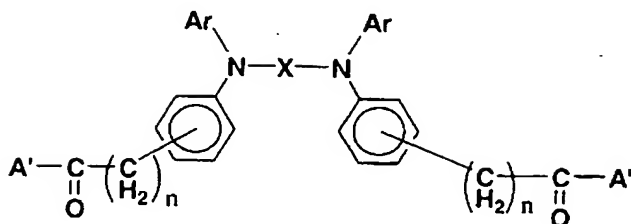


【0094】

ポリマーNo.	A			B	B'	Y	Z	m	p
	X	Ar	結合位置						
106			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	98
107			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		2	110
110			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$		$-(\text{CH}_2)_4-$	1	92
118			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	102
122			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$			1	100
129			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	89
130			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$			1	84
134			3,3'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	82
137			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	105
143			4,4'	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{H}$			1	88

【化 21】

一般式 (XVII)



【0097】

一般式 (XVII) 中、Ar、X、n は前記一般式 (I) における Ar、X、n と同様である。A' は水酸基、ハロゲン原子、または基 $-O-R^{12}$ を表す。(ここで、 R^{12} はアルキル基、置換または未置換のアリール基またはアラルキル基を表す。)

本発明のチオフェン化合物含有重合体は、次のようにして合成することができる。

【0098】

<1> A' が水酸基の場合

A' が水酸基の場合には、 $HO-(Y-O)_m-H$ で示される 2 価アルコール類をほぼ当量混合し、酸触媒を用いて重合する。酸触媒としては硫酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等、通常のエステル化反応に用いるものが使用でき、モノマー 1 質量部に対して、1/10000~1/10 質量部、好ましくは 1/1000~1/50 質量部の範囲で用いられる。合成中に生成する水を除去するために、水と共沸可能な溶剤を用いることが好ましく、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、モノマー 1 質量部に対して、1~100 質量部、好ましくは 2~50 質量部の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できるが、重合中に生成する水を除去するために、溶剤の沸点で反応させることが好ましい。反応終了後、溶剤を用いなかった場合には、溶解可能な溶剤に溶解させる。溶剤を用いた場合には、反応溶液をそのまま、メタノール、エタノール等のアルコール類や、アセトン等のポリマーが溶解しにくい貧溶剤中に滴下し、ポリマーを析出させ、ポリマーを分離した後、水や有機溶剤で十分洗浄し、乾燥させる。更に、必要であれば適当な有機溶剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下し、ポリマーを析出させる再沈殿処理を繰り返してもよい。再沈殿処理の際には、メカニカルスターラー等で、効率よく攪拌しながら行うことが好ましい。再沈殿処理の際にポリマーを溶解させる溶剤は、ポリマー 1 質量部に対して、1~100 質量部、好ましくは 2~50 質量部の範囲で用いられる、また、貧溶剤はポリマー 1 質量部に対して、1~1000 質量部、好ましくは 10~500 質量部の範囲で用いられる。

【0099】

<2> A' がハロゲンの場合

A' がハロゲンの場合には、 $HO-(Y-O)_m-H$ で示される 2 価アルコール類をほぼ当量混合し、ピリジンやトリエチルアミン等の有機塩基性触媒を用いて重合する。有機塩基性触媒は、モノマー 1 質量部に対して、1~10 当量、好ましくは 2~5 当量の範囲で用いられる。溶剤としては、塩化メチレン、テトラヒドロフラン (THF)、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、モノマー 1 質量部に対して、1~100 質量部、好ましくは 2~50 質量部の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できる。重合後、前述のように再沈殿処理し、精製する。また、ビスフェノール等の酸性度の高い 2 価のアルコール類の場合には、界面重合法も用いることができる。すなわち、2 価のアルコール類に水を加え、当量の塩基を加えて、溶解させた後、激しく攪拌しながら 2 価のアルコール類と当量のモノマー溶液を加えることによって重合できる。この際、水は 2 価アルコール類 1 質量部に対して、1~1000 質量部、好ましくは 2~500 質

量部の範囲で用いられる。モノマーを溶解させる溶剤としては、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効である。反応温度は任意に設定でき、反応を促進するために、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の相間移動触媒を用いることが効果的である。相間移動触媒は、モノマー1質量部に対して、0.1~10質量部、好ましくは0.2~5質量部の範囲で用いられる。

【0100】

<3> A' が $-O-R^{12}$ の場合

A' が $-O-R^{12}$ の場合には、 $HO-(Y-O)_m-H$ で示される2価アルコール類を過剰に加え、硫酸、リン酸等の無機酸、チタンアルコキシド、カルシウムおよびコバルト等の酢酸塩或いは炭酸塩、亜鉛の酸化物を触媒に用いて加熱し、エステル交換により合成できる。2価アルコール類はモノマー1当量に対して、2~100当量、好ましくは3~50当量の範囲で用いられる。触媒は、モノマー1質量部に対して、1/1000~1質量部、好ましくは1/100~1/2質量部の範囲で用いられる。反応は、反応温度200~300℃で行い、基 $-O-R^{12}$ から基 $HO-(Y-O)_m-H$ へのエステル交換終了後は基 $HO-(Y-O)_m-H$ の脱離による重合反応を促進するため、減圧下で反応させることが好ましい。また、 $HO-(Y-O)_m-H$ と共沸可能な1-クロロナフタレン等の高沸点溶剤を用いて、減圧下で $HO-(Y-O)_m-H$ を共沸で除きながら反応させることもできる。

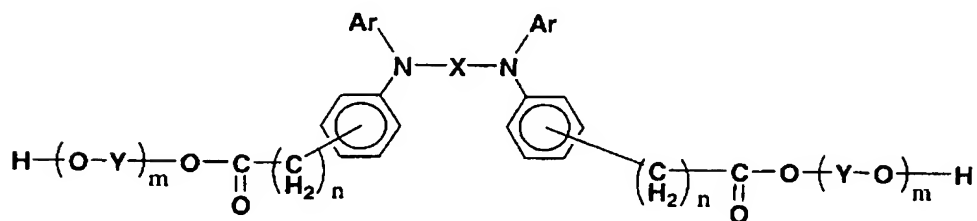
【0101】

また、本発明のチオフェン含有化合物重合体は、次のようにして合成することができる。前記それぞれの場合において、2価アルコール類を過剰に加えて反応させることによって下記一般式 (XVIII) で示される化合物を生成した後、これをモノマーとして用いて、前記と<2>と同様の方法で、2価カルボン酸または2価カルボン酸ハロゲン化物等と反応させればよく、それによってポリマーを得ることができる。

【0102】

【化22】

一般式 (XVIII)



【0103】

前記一般式 (XVIII) 中、Ar、X、nは前記一般式 (I) におけるAr、X、nと同様である。Yは2価の炭化水素基を表し、mは1~5の整数を表す。

【0104】

本発明のチオフェン含有化合物及びチオフェン含有化合物重合体は、電荷輸送機能や、発光機能を有する有機材料を用いる有機電子デバイスに利用可能である。具体例を挙げれば有機電界発光素子や、電子写真用感光体、有機薄膜トランジスター、半導体レーザー等に応用することが可能である。

【実施例】

【0105】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

(実施例1)

アセトアニリド25.0g、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル64.4g、炭酸

カリウム 38.3 g、硫酸銅 5 水和物 2.3 g、n-トリデカン 50 ml を 500 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、230℃で20時間加熱撹拌した。この反応後、エチレングリコール 300 ml および水酸化カリウム 15.6 g を加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温まで冷却し、これを1 l の蒸留水に注ぎ、塩酸で中和して、結晶を析出させた。これをろ過し、十分に水洗した後、1 l のフラスコに移した。これに、トルエン 500 ml を加えて、加熱還流し、水を共沸により除去した後、メタノール 300 ml、濃硫酸 1.5 ml を加えて、窒素気流下で5時間加熱還流した。反応後、トルエンで抽出し、その有機層を蒸留水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧留去し、ヘキサンから再結晶することによりジアリールアミンを 36.5 g 得た。得られたジアリールアミンを 10.0 g、4-(2-チエニル)-ヨードベンゼン 13.4 g、炭酸カリウム 8.1 g、硫酸銅 5 水和物 0.5 g、o-ジクロロベンゼン 15 ml を 200 ml のフラスコに入れ、窒素気流下で10時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解させ、不要物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それによりチオフエン含有化合物(例示化合物: 2)を 7.4 g 得た。得られたチオフエン含有化合物の融点は 77~79℃であった。また、IR スペクトル (KBr 錠剤法) を図 1 に示す。

【0106】

(実施例 2)

4-(2-チエニル)アセトアニリド 14.0 g、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル 22.4 g、炭酸カリウム 13.4 g、硫酸銅 5 水和物 0.8 g、o-ジクロロベンゼン 40 ml を 500 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、200℃で15時間加熱撹拌した。この反応後、エチレングリコール 100 ml および水酸化カリウム 5.4 g を加え、窒素気流下で3時間加熱還流した後、室温まで冷却し、これを 300 ml の蒸留水に注ぎ、塩酸で中和して、結晶を析出させた。これをろ過し、十分に水洗した後、1 l のフラスコに移した。これに、トルエン 500 ml を加えて、加熱還流し、水を共沸により除去した後、メタノール 100 ml、濃硫酸 1 ml を加えて、窒素気流下で2時間加熱還流した。反応後、蒸留水に溶解させ、トルエンで抽出した。その有機層を蒸留水で十分に洗浄し、次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧留去し、酢酸エチルとヘキサン混合液から再結晶することによりジアリールアミンを 15.1 g 得た。得られたジアリールアミンを 5.5 g、4,4'-ジヨードビフェニル 3.2 g、炭酸カリウム 2.2 g、硫酸銅 5 水和物 0.2 g、o-ジクロロベンゼン 10 ml を 100 ml のフラスコに入れ、窒素気流下で9.5時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解させ、不要物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それによりチオフエン含有化合物(例示化合物: 7)を 6.2 g 得た。得られたチオフエン含有化合物の融点は 110~112℃であった。また、IR スペクトル (KBr 錠剤法) を図 2 に示す。更に、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃ 溶媒中) を図 3 に示す。

【0107】

(実施例 3)

実施例 2 と同様にして得られたジアリールアミン 5.0 g、4,4'-ジヨード-p-ターフェニル 3.4 g、炭酸カリウム 2.0 g、硫酸銅 5 水和物 0.2 g、o-ジクロロベンゼン 10 ml を 100 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、200℃で15時間加熱撹拌した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 200 ml に溶解させ、不要物をセライトろ過し、ろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それによりチオフエン含有化合物(例示化合物: 31)を 4.8 g 得た。得られたチオフエン含有化合物の融点は 230~233℃であった。また、IR スペクトル (KBr 錠剤法) を図 4 に示す。更に、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃ 溶媒中) を図 5 に示す。

【0108】

(実施例 4)

5-(4-ヨードフェニル)-2, 2'-ビチオフェン 20.0 g、4-アセトアニソ
フェニルプロピオン酸メチル 10.0 g、炭酸カリウム 9.4 g、硫酸銅 5水和物 0.6
g、o-ジクロロベンゼン 20 ml を 300 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、2
00℃で13時間加熱攪拌した。この反応後、エチレングリコール 75 ml および水酸化
カリウム 3.8 g を加え、窒素気流下で3時間加熱還流した後、室温まで冷却し、これ
を 150 ml の蒸留水に注ぎ、塩酸で中和して、結晶を析出させた。これをろ過し、十分
に水洗した後、500 ml のフラスコに移した。これに、トルエン 500 ml を加えて、
加熱還流し、水を共沸により除去した後、メタノール 100 ml、濃硫酸 1.0 ml を加
えて、窒素気流下で5時間加熱還流した。反応後、トルエンで抽出し、その有機層を蒸留
水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧留去し、ヘキサ
ンから再結晶することによりジアリールアミンを 13.8 g 得た。得られたジアリールア
ミンを 13.0 g、4, 4'-ジヨードビフェニル 5.6 g、炭酸カリウム 5.0 g、硫酸
銅 5水和物 0.5 g、o-ジクロロベンゼン 40 ml を 100 ml のフラスコに入れ、窒
素気流下で10時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に
溶解させ、不要物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラ
フィーにて精製した。それによりチオフェン含有化合物（例示化合物：8）を 9.5 g 得
た。

【0109】

（実施例 5）

実施例 4 と同様にして得られたジアリールアミン 9.9 g、4, 4'-ジヨード-p
ターフェニル 5.4 g、炭酸カリウム 3.9 g、硫酸銅 5水和物 0.2 g、o-ジクロ
ロベンゼン 25 ml を 100 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、200℃で16時間加
熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解させ、不要物をセ
ライトろ過し、ろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し
た。それによりチオフェン含有化合物（例示化合物：32）を 5.0 g 得た。

【0110】

（実施例 6）

実施例 1 で得られたチオフェン含有化合物（例示化合物：2）10.0 g をジメチルホ
ルムアミド（DMF）25 ml に溶解し、N-クロロコハク酸イミド（NCS）3.4 g
を加え、窒素気流下、室温で4時間攪拌した。反応終了後、反応液を蒸留水に投入し、結
晶物を析出させた。得られた結晶を吸引ろ過にてろ取し、蒸留水で洗浄しチオフェン含有
化合物（例示化合物：2）のクロロ化合物を 6.4 g 得た。

ついで、窒素気流下、100 ml ナスフラスコに無水塩化ニッケル 1.7 g、トリフェ
ニルホスフィン 14.0 g、DMF 70 ml を入れ加熱攪拌した。反応溶液が 50℃にな
った所で、亜鉛（粉末）0.9 g を加え、50℃で、1時間加熱攪拌する。その後、〔化
合物 2〕のクロロ化合物 6.0 g 加え、50℃で0.5時間加熱攪拌する。反応終了後、
反応液を室温まで冷却し、500 ml の蒸留水に投入し、よく攪拌する。析出した結晶を
吸引ろ過にてろ取し、蒸留水で洗浄し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘキサン/
酢酸エチルを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。それによりチオフ
ェン含有化合物（例示化合物：47）を 10.1 g 得た。得られたチオフェン含有化合物
の融点は 165～167℃であった。また、IR スペクトル（KBr 錠剤法）を図 6 に示
す。更に、¹H-NMR スペクトル（CDCl₃ 溶媒中）を図 7 に示す。

【0111】

（実施例 7）

4-(2-チエニル)-ヨードベンゼン 20.5 g、4-[2-(5-クロロ)-チエ
ニル]-アセトアニリド 15.0 g、炭酸カリウム 12.4 g、硫酸銅 5水和物 0.8 g
、o-ジクロロベンゼン 60 ml を 500 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、18
0℃で15時間加熱攪拌した。この反応後、エチレングリコール 100 ml および水酸化
カリウム 5.1 g を加え、窒素気流下で3時間加熱還流した後、室温まで冷却し、これ
を 300 ml の蒸留水に注ぎ、塩酸で中和して、結晶を析出させた。これをろ過し、十分

に水洗した後、1 l のフラスコに移した。これに、トルエン 500 ml を加えて、加熱還流し、水を共沸により除去した後、メタノール 100 ml、濃硫酸 1 ml を加えて、窒素気流下で 2 時間加熱還流した。反応後、蒸留水に溶解させ、トルエンで抽出した。その有機層を蒸留水で十分に洗浄し、次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧留去し、酢酸エチルとヘキサン混合液から再結晶することによりジアリールアミンを 14.2 g 得た。得られたジアリールアミン 6.0 g、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル 5.7 g、炭酸カリウム 3.4 g、硫酸銅 5 水和物 0.2 g、o-ジクロロベンゼン 15 ml を 100 ml のフラスコに入れ、窒素気流下で 9.5 時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解させ、不要物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それによりトリアリールアミンのクロロ化合物を 5.6 g 得た。

【0112】

ついで、窒素気流下、100 ml ナスフラスコに無水塩化ニッケル 1.3 g、トリフェニルホスフィン 10.5 g、DMF 50 ml を入れ加熱撹拌した。反応溶液が 50℃ になった所で、亜鉛（粉末）0.7 g を加え、50℃ で、1 時間加熱撹拌した。その後、トリアリールアミンのクロロ化合物 5.3 g を加え、50℃ で 0.5 時間加熱撹拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、500 ml の蒸留水に投入し、よく撹拌した。析出した結晶を吸引ろ過にてろ取し、蒸留水で洗浄し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチルを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。それによりチオフエン含有化合物（例示化合物：48）を 6.4 g 得た。得られたチオフエン含有化合物の融点は 103～105℃ であった。また、IR スペクトル（KBr 錠剤法）を図 8 に示す。更に、¹H-NMR スペクトル（CDCl₃ 溶媒中）を図 9 に示す。

【0113】

（実施例 8）

実施例 1 と同様にして得られたジアリールアミン 10.0 g、2-ヨードチオフエン 9.9 g、炭酸カリウム 8.1 g、硫酸銅 5 水和物 0.5 g、o-ジクロロベンゼン 40 ml を 200 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、180℃ で 13 時間加熱撹拌した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 200 ml に溶解させ、不要物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それによりトリアリールアミンを 9.8 g 得た。得られたトリールアミン 9.0 g をジメチルホルムアミド（DMF）30 ml に溶解し、N-クロロコハク酸イミド（NCS）7.1 g を加え、窒素気流下、室温で 4 時間撹拌した。反応終了後、反応液を蒸留水に投入し、結晶物を析出させた。得られた結晶を吸引ろ過にてろ取し、再結晶により精製しトリアリールアミンのクロロ化合物を 8.6 g 得た。

【0114】

ついで、窒素気流下、100 ml ナスフラスコに無水塩化ニッケル 1.3 g、トリフェニルホスフィン 10.5 g、DMF 50 ml を入れ加熱撹拌した。反応溶液が 50℃ になった所で、亜鉛（粉末）0.7 g を加え、50℃ で、1 時間加熱撹拌した。その後、トリアリールアミンのクロロ化合物 4.1 g を加え、50℃ で 0.5 時間加熱撹拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、500 ml の蒸留水に投入し、よく撹拌し、結晶を析出させた。析出した結晶を吸引ろ過にてろ取し、蒸留水で洗浄し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチルを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。それによりチオフエン含有化合物（例示化合物：43）を 2.7 g 得た。得られたチオフエン含有化合物の融点は 164～166℃ であった。また、IR スペクトル（KBr 錠剤法）を図 10 に示す。更に、¹H-NMR スペクトル（CDCl₃ 溶媒中）を図 11 に示す。

【0115】

（実施例 9）

実施例 1 と同様にして得られたジアリールアミン 10.0 g、4-[5-(2,2'-ビチエニル)]-ヨードベンゼン 17.3 g、炭酸カリウム 8.1 g、硫酸銅 5 水和物 0

5 g、*o*-ジクロロベンゼン 40 ml を 200 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、180℃で10時間加熱撈拌した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 200 ml に溶解させ、不要物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それによりトリアリールアミンを 8.7 g 得た。得られたトリアリールアミン 5.0 g をジメチルホルムアミド (DMF) 10 ml に溶解し、*N*-クロロこはく酸イミド (NCS) 1.4 g を加え、窒素気流下、室温で4時間撈拌した。反応終了後、反応液を蒸留水に投入し、結晶物を析出させた。得られた結晶を吸引ろ過にてろ取り、蒸留水で洗浄しトリアリールアミンのクロロ化合物を 4.6 g 得た。

【0116】

ついで、窒素気流下、100 ml ナスフラスコに無水塩化ニッケル 1.0 g、トリフェニルホスフィン 7.9 g、DMF 40 ml を入れ加熱撈拌した。反応溶液が 50℃になった所で、亜鉛 (粉末) 0.5 g を加え、50℃で、1時間加熱撈拌した。その後、トリアリールアミンのクロロ化合物 4.0 g を加え、50℃で 0.5 時間加熱撈拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、400 ml の蒸留水に投入し、よく撈拌した。析出した結晶を吸引ろ過にてろ取り、蒸留水で洗浄し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチルを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。それによりチオフェン含有化合物 (例示化合物: 50) を 4.7 g 得た。

【0117】

(実施例 10)

実施例 2 で得られたチオフェン含有化合物 (例示化合物: 7) 1.0 g、エチレングリコール 10.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.02 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃で7時間加熱撈拌した。原料のジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 200℃に加熱し、4時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 50 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μ m のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 600 ml を撈拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.0 g のチオフェン含有化合物重合体 (例示化合物: 116) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 2.8 \times 10^4$ (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p (重合度) は約 34 であった。また、得られたチオフェン含有化合物重合体 (例示化合物: 116) の IR スペクトル (KBr 錠剤法) を図 12 に示す。更に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3 溶媒中) を図 13 に示す。

【0118】

(実施例 11)

実施例 3 で得られたチオフェン含有化合物 (例示化合物: 31) 1.0 g、エチレングリコール 7.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.04 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃で5時間加熱撈拌した。原料のジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 200℃に加熱し、4時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 50 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μ m のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 600 ml を撈拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.8 g のチオフェン含有化合物重合体 (例示化合物: 141) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 9.4 \times 10^4$ (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p (重合度) は約 104 であった。

【0119】

(実施例 12)

実施例 4 で得られたチオフェン含有化合物 (例示化合物: 8) 0.7 g、エチレングリコール 5.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.02 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃で8時間加熱撈拌した。原料のジアミンが消費されたこと

を確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 200℃ に加熱し、4 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 40 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.7 g のチオフェン含有化合物重合体 (例示化合物: 117) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 4.6 \times 10^4$ (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p (重合度) は約 46 であった。

【0120】

(実施例 13)

実施例 6 で得られたチオフェン含有化合物 (例示化合物: 47) 0.8 g、エチレングリコール 4.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.02 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃ で 5 時間加熱攪拌した。原料のジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 230℃ に加熱し、4 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 40 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.6 g のチオフェン含有化合物重合体 (例示化合物: 163) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 1.1 \times 10^5$ (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p (重合度) は約 126 であった。

【0121】

(実施例 14)

実施例 7 で得られたチオフェン含有化合物 (例示化合物: 48) 0.8 g、エチレングリコール 4.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.02 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃ で 5 時間加熱攪拌した。原料のジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 230℃ に加熱し、4 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 40 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.6 g のチオフェン含有化合物重合体 (例示化合物: 164) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 1.4 \times 10^5$ (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p (重合度) は約 143 であった。

【0122】

(実施例 15)

実施例 9 で得られたチオフェン含有化合物 (例示化合物: 50) 2.0 g、エチレングリコール 10.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.06 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃ で 6 時間加熱攪拌した。原料のジアミンが消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 230℃ に加熱し、4 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 100 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 1 l を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.9 g のチオフェン含有化合物重合体 (例示化合物: 166) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 5.4 \times 10^4$ (スチレン換算) であり、モノマーの分子量から求めた p (重合度) は約 54 であった。

【0123】

(比較例 1)

以上の実施例で得られた本発明のチオフェン含有化合物及びチオフェン含有化合物重合

体と比較するため、MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene] (重量平均分子量=86000)) を用意し、以下の評価を行なった。

【0124】

(評価)

実施例 1、2、6 及び 7 で得られたチオフェン含有化合物、実施例 10 で得られたチオフェン含有化合物重合体、及び MEH-PPV について、モビリティを Time of Flight 法により、ガラス転移温度を示差走査熱量測定 (DSC) (セイコーインスツルメンツ社製 Tg/DTA 6200) により測定した。また、吸収スペクトルを紫外-可視吸収測定装置 (日立社製 U-4000) により、発光スペクトルを He-Cd レーザー (励起波長 325 nm) (浜松ホトニクス社製 PMA-11) により測定した。その結果を表 14 に示す。

【0125】

【表 14】

	モビリティ (cm^2/Vs)	吸収波長 (nm λ_{max})	発光波長 (nm λ_{max})	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 1	2×10^{-6}	344	423	6
実施例 2	4×10^{-6}	365	425	72
実施例 6	2×10^{-6}	414	491	48
実施例 7	5×10^{-6}	418	500	77
実施例 10	1×10^{-4}	367	424	141
比較例 1	$1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$	479	550	75

【 0 1 2 6 】

表 1 4 の結果から、本発明のチオフエン含有化合物、及びチオフエン含有化合物重合体はいずれも高いモビリティと発光特性を有することが分かる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 7 】

【図 1】実施例 1 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 2 〕の I R スペクトルである。

【図 2】実施例 2 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 7 〕の I R スペクトルである。

【図 3】実施例 2 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 7 〕の¹H-NMR スペクトルである。

【図 4】実施例 3 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 3 1 〕の I R スペクトルである。

【図 5】実施例 3 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 3 1 〕の¹H-NMR スペクトルである。

【図 6】実施例 6 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 4 7 〕の I R スペクトルである。

【図 7】実施例 6 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 4 7 〕の¹H-NMR スペクトルである。

【図 8】実施例 7 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 4 8 〕の I R スペクトルである。

【図 9】実施例 7 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 4 8 〕の¹H-NMR スペクトルである。

【図 1 0】実施例 8 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 4 3 〕の I R スペクトルである。

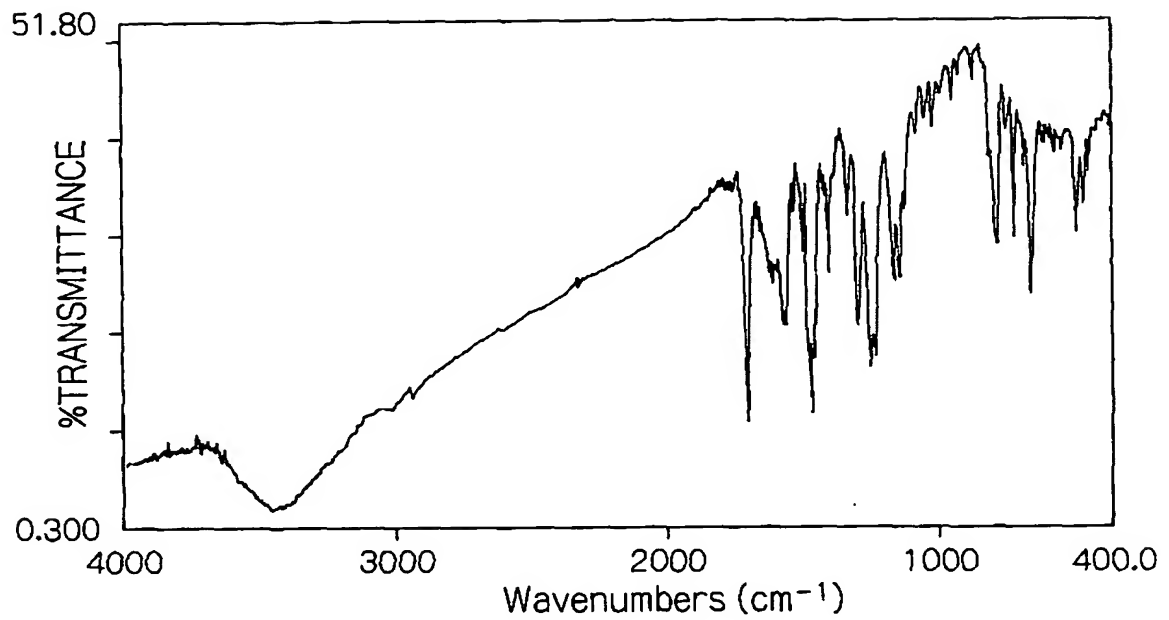
【図 1 1】実施例 8 で得られたチオフエン含有化合物〔例示化合物： 4 3 〕の¹H-NMR スペクトルである。

【図 1 2】実施例 1 0 で得られたチオフエン含有化合物重合体〔例示化合物： 1 1 6 〕の I R スペクトルである。

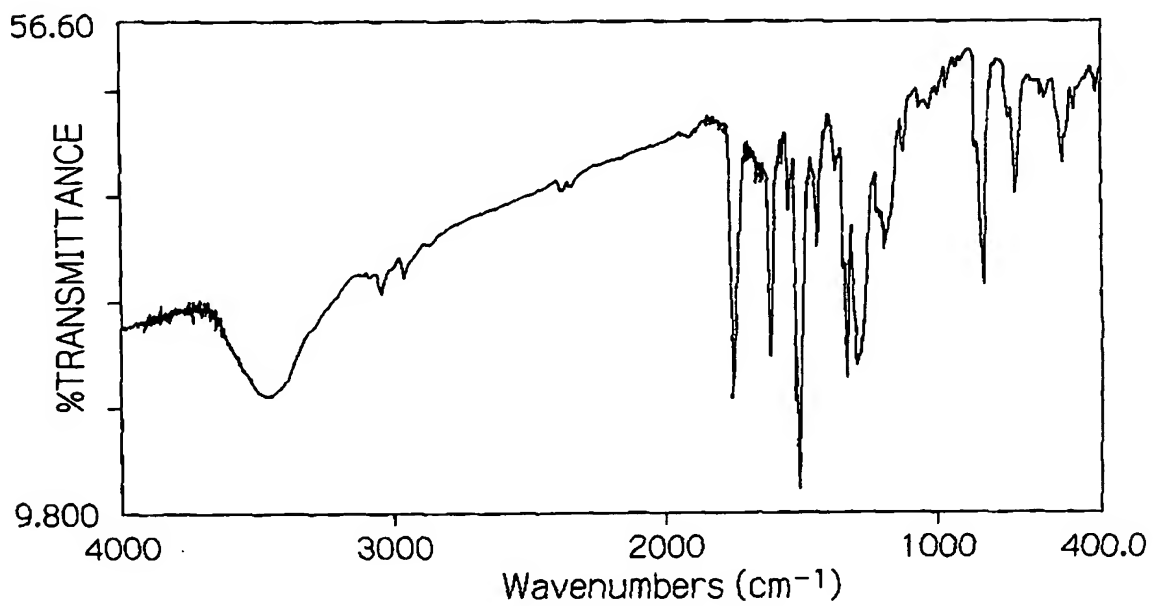
【図 1 3】実施例 1 0 で得られたチオフエン含有化合物重合体〔例示化合物： 1 1 6 〕の¹H-NMR スペクトルである。

【書類名】 図面

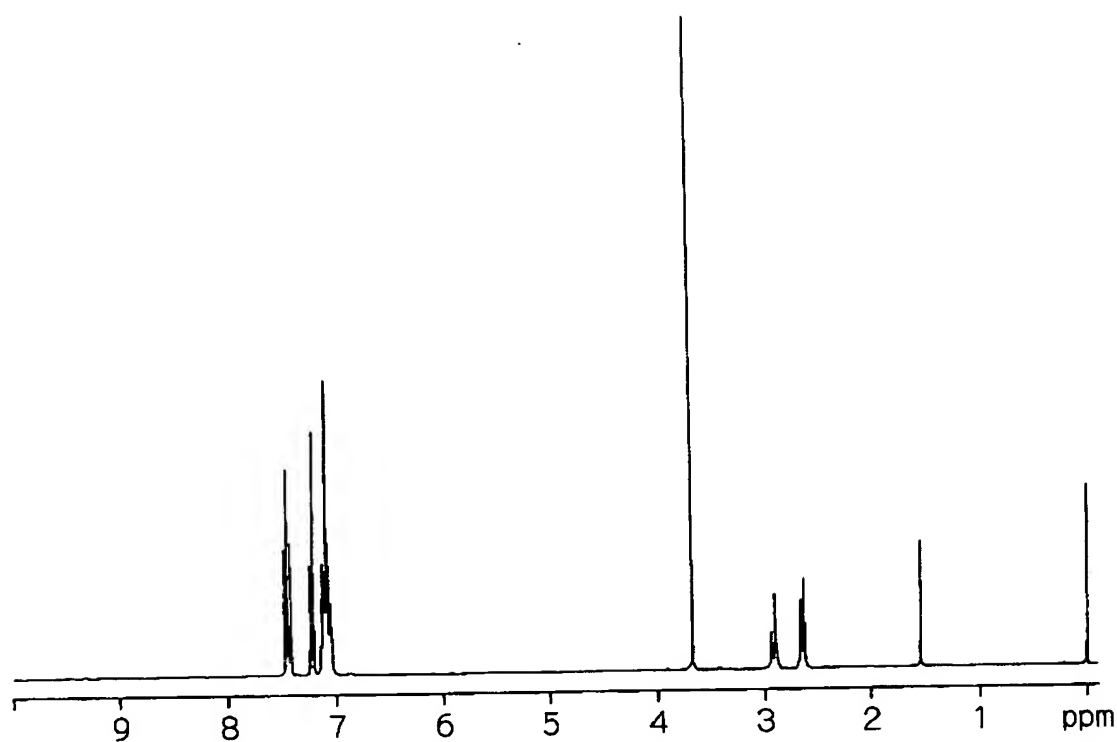
【図 1】



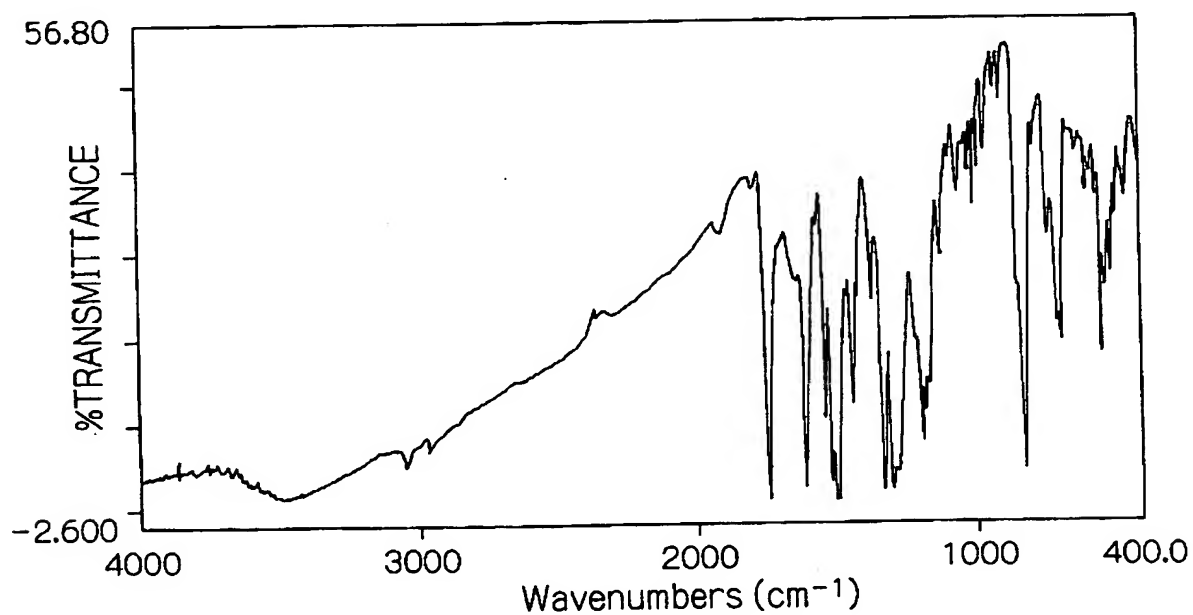
【図 2】



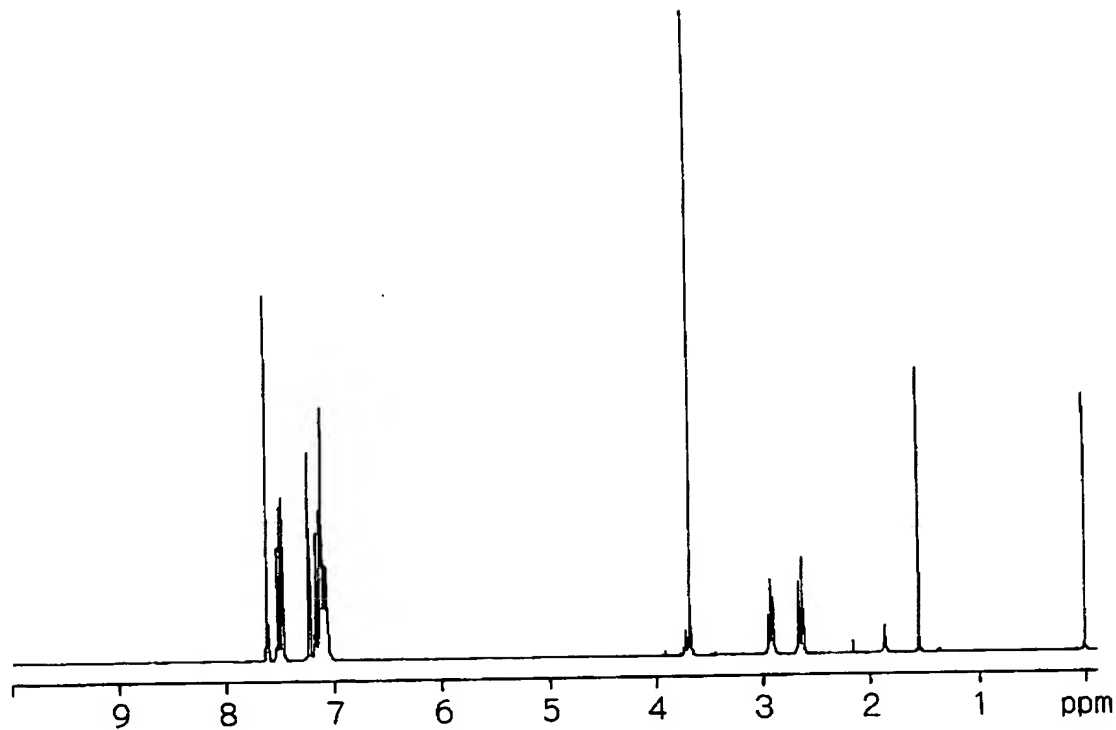
【図 3】



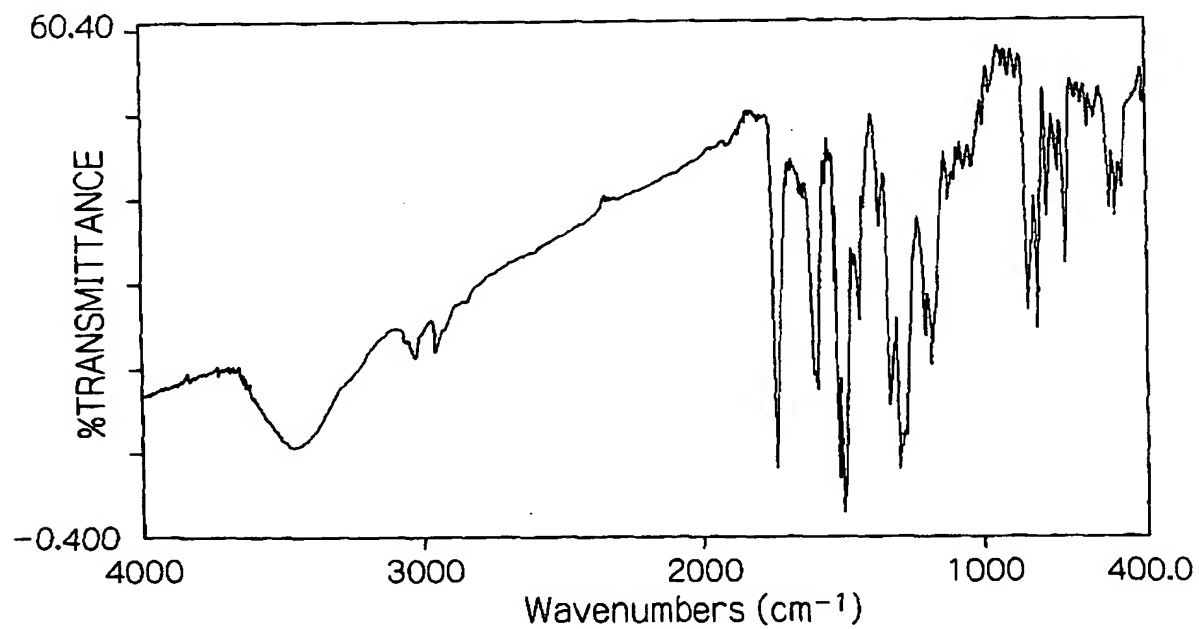
【図 4】



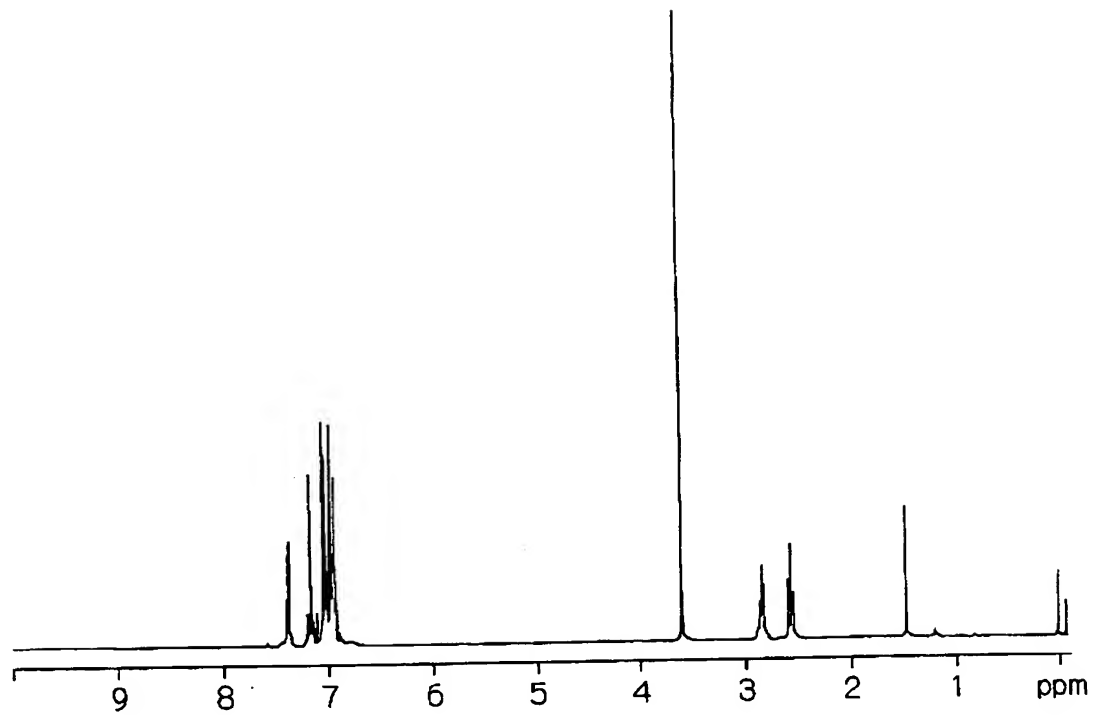
【図 5】



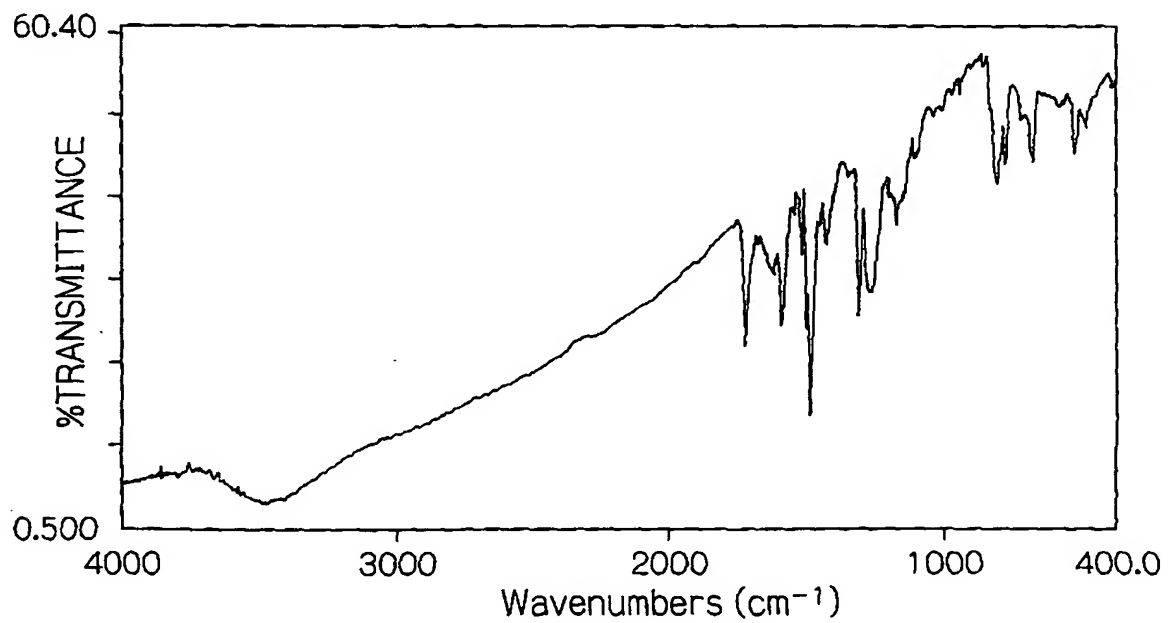
【図 6】



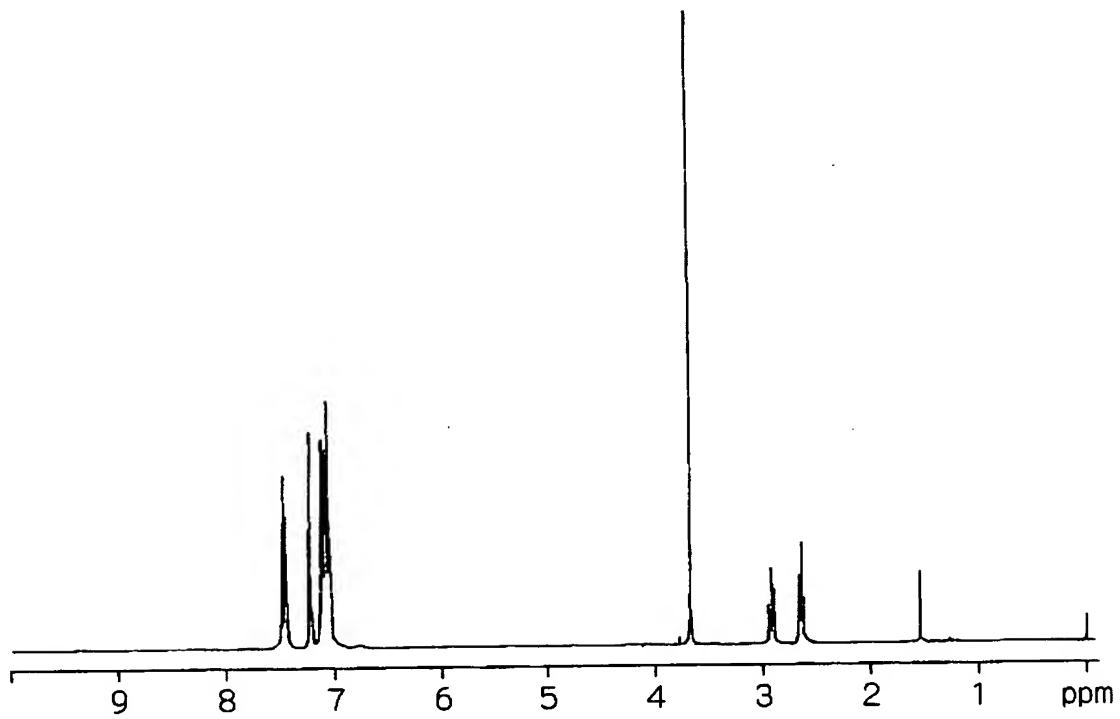
【図 7】



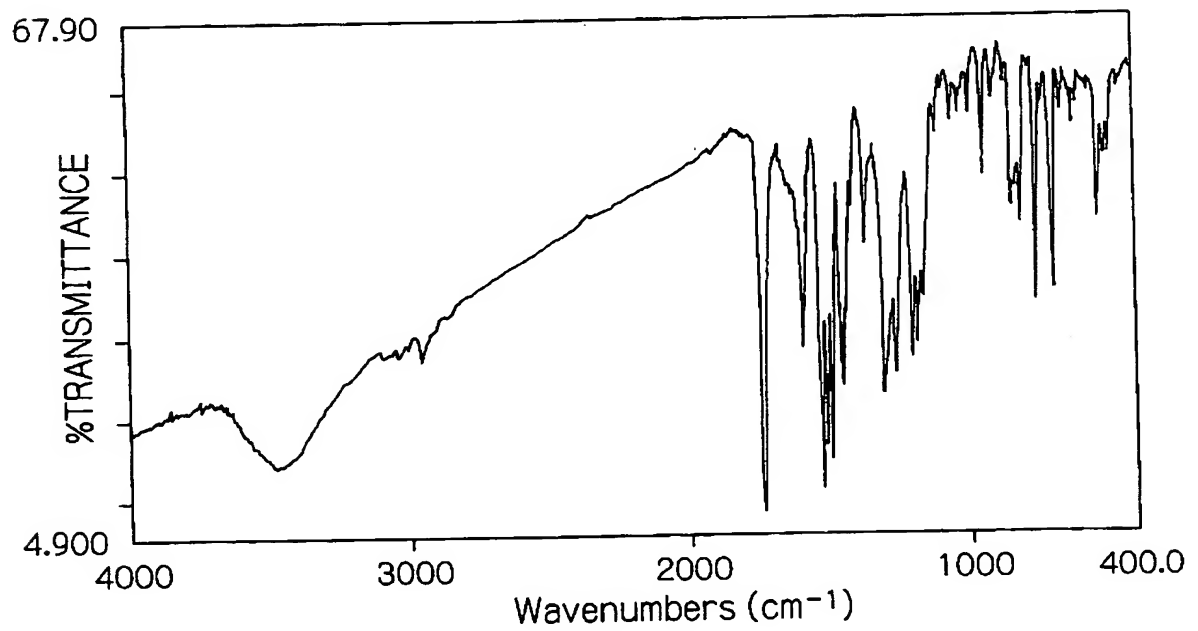
【図 8】



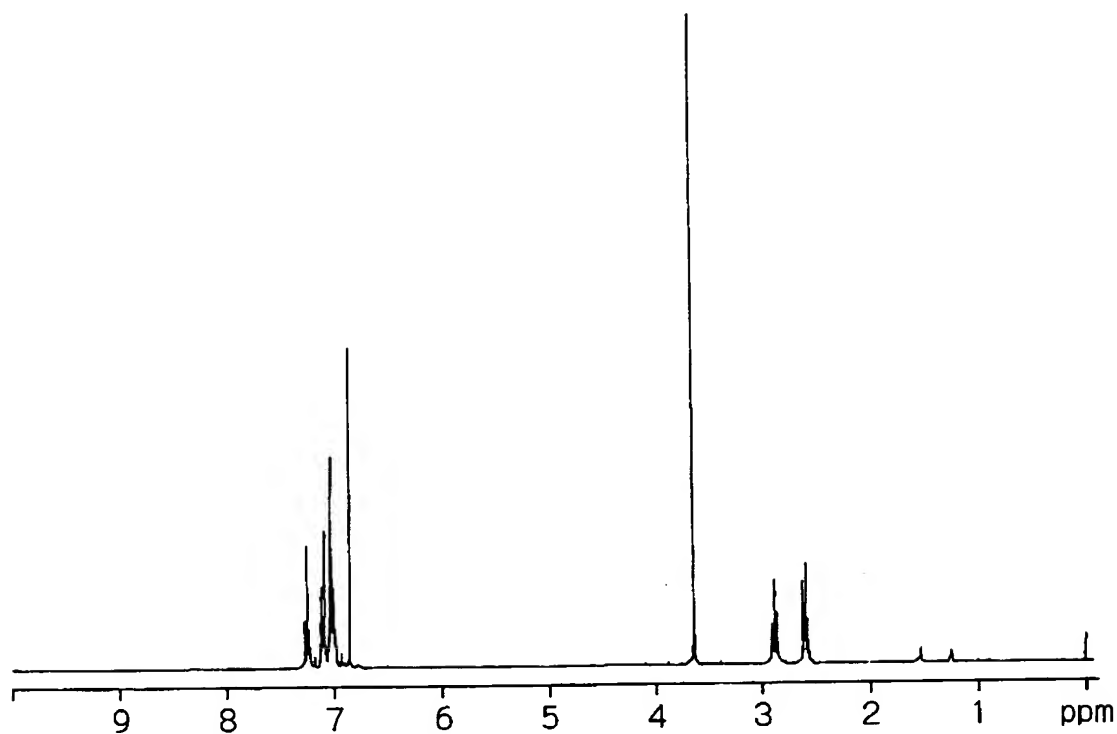
【図 9】



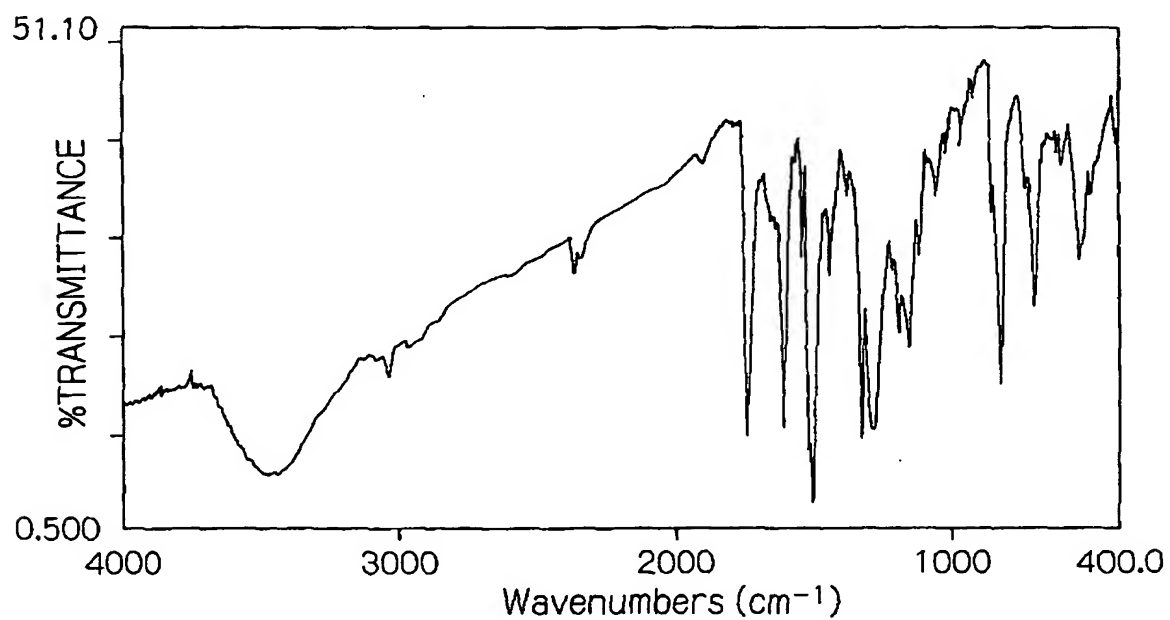
【図 10】



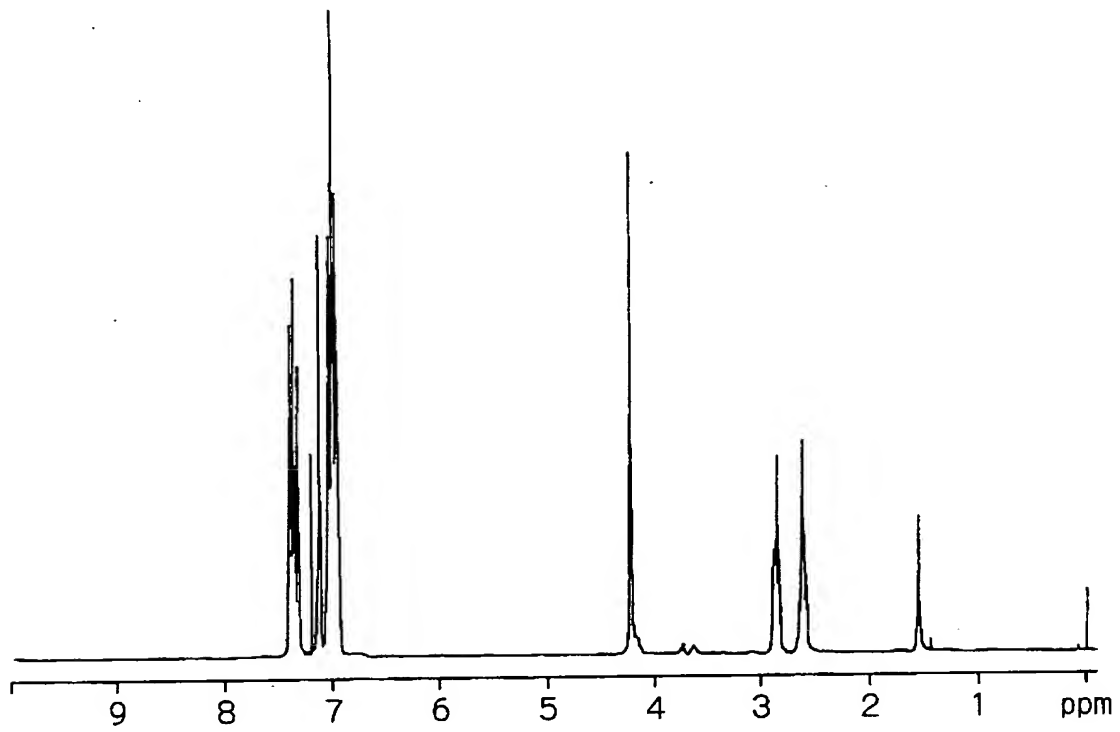
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】要約書

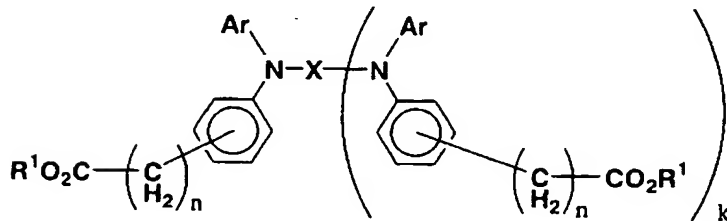
【要約】

【課題】 高い電荷輸送能を有し、溶解性及び成膜性に優れ、合成が容易であり、発光特性に優れた新規なチオフェン含有化合物及びチオフェン含有化合物重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で示されるチオフェン含有化合物、及び下記一般式 (V-1) 又は (V-2) で示されるチオフェン含有化合物重合体。

【化 1】

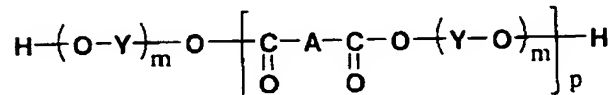
一般式 (I)



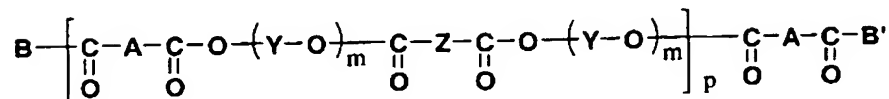
(一般式 (I) 中、Ar は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価の芳香族基、又は 1 価の芳香族基を表し、X は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価もしくは 2 価の芳香族基、又は 1 価もしくは 2 価の芳香族基を表し、前記全てのチオフェン環及び芳香族基は、未置換でも更に置換基を有していてもよい。R¹ は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。n は 0～5 の整数を表す。k は 0 または 1 を表す。但し、Ar、X の少なくとも一方はチオフェン環を含むものとする。

【化 2】

一般式 (V-1)



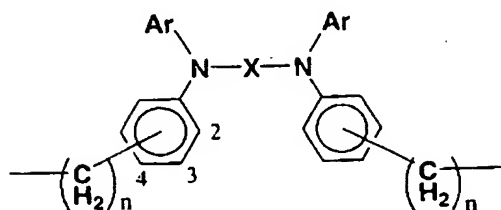
一般式 (V-2)



(一般式 (V-1) 及び (V-2) 中、Y は 2 価の炭化水素基を表す。Z は 2 価の炭化水素基を表す。B および B' はそれぞれ独立に -O-(Y-O)_m-H、又は -O-(Y-O)_m-CO-Z-CO-OR² を表し、R² は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。m は 1～5 の整数を表す。p は 5～5000 の整数を表す。A は下記構造式 (VI) で示される基を表す。

【化 3】

一般式 (VI)



(構造式 (VI) 中、A r は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 1 価の芳香族基、又は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は 1 もしくは複数のチオフェン環、1 もしくは複数のチオフェン環を含む 2 価の芳香族基、又は 2 価の芳香族基を表し、前記全てのチオフェン環及び芳香族基は、未置換でも更に置換基を有していてもよい。n は 0 ～ 5 の整数を表す。但し、A r、X の少なくとも一方はチオフェン環を含むものとする。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 1 4 1 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社